

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 23269 WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 01916	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/03/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 06/03/1999
Anmelder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER...et al		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 6

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Ein tubuläres Verbundsystem aus einer Elektrode (3) und einer Membran (5), welches als Brennstoffzellenelement oder Ionentauschermembran Einsatz finden kann.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/10 H01M8/12 H01M8/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M C25B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 5 458 989 A (DODGE CLEVELAND E) 17. Oktober 1995 (1995-10-17)</p> <p>Spalte 32, Zeile 51 - Spalte 34, Zeile 20; Abbildungen 33A-33F Spalte 34, Zeile 28 - Zeile 39 Spalte 35, Zeile 9 - Zeile 34 Spalte 36, Zeile 9 - Zeile 14 Spalte 20, Zeile 28 - Zeile 39 Spalte 25, Zeile 41 - Zeile 60; Abbildung 19</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	<p>1,4,5,7, 11,13, 14,17,18</p>



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 98 16963 A (GORE & ASS) 23. April 1998 (1998-04-23)</p> <p> Ansprüche 1,21,23,25,29 Seite 8, Zeile 13 - Zeile 28; Abbildung 3 Seite 11, Zeile 29 -Seite 12, Zeile 2 Seite 6, Zeile 8 -Seite 7, Zeile 10 ---</p>	1,4-7, 11,13, 14,17,18
X	<p>WO 97 47052 A (SOUTHWEST RES INST) 11. Dezember 1997 (1997-12-11)</p> <p> Ansprüche 1,2,4,5 Seite 3, Zeile 14 -Seite 4, Zeile 11 Seite 6, Zeile 21 -Seite 8, Zeile 12 Beispiele 2,4 ---</p>	1,4-7, 11,13, 14,17, 18,28,29
X	<p>DE 195 39 257 C (DAIMLER BENZ AEROSPACE AG) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Anspruch 4; Abbildung 2 ---</p>	1,5
P,A	<p>WO 99 34464 A (RENNEBECK KLAUS) 8. Juli 1999 (1999-07-08) Ansprüche 1,2,5-7,12,13 Seite 15, Zeile 18 -Seite 16, Zeile 2; Abbildungen 3,3A Seite 7, Zeile 12 - Zeile 23 ---</p>	16, 18-20,24
A	<p>EP 0 442 742 A (NGK INSULATORS LTD) 21. August 1991 (1991-08-21) Ansprüche 3-5; Abbildung 1 ---</p>	2,3
A	<p>DE 195 26 609 A (SIEMENS AG) 23. Januar 1997 (1997-01-23) -----</p>	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5458989 A	17-10-1995	US 5336570 A EP 0804814 A WO 9604690 A WO 9405051 A US 5509942 A	09-08-1994 05-11-1997 15-02-1996 03-03-1994 23-04-1996
WO 9816963 A	23-04-1998	US 6007932 A AU 4800497 A CN 1235703 A EP 0932914 A	28-12-1999 11-05-1998 17-11-1999 04-08-1999
WO 9747052 A	11-12-1997	AU 3376697 A US 6001500 A	05-01-1998 14-12-1999
DE 19539257 C	31-10-1996	NONE	
WO 9934464 A	08-07-1999	AU 2275899 A DE 19860056 A	19-07-1999 08-07-1999
EP 0442742 A	21-08-1991	JP 3238760 A JP 2528989 B JP 3241670 A CA 2036366 A,C DE 69109336 D DE 69109336 T US 5209989 A	24-10-1991 28-08-1996 28-10-1991 16-08-1991 08-06-1995 25-01-1996 11-05-1993
DE 19526609 A	23-01-1997	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>W0 98 16963 A (GORE & ASS) 23. April 1998 (1998-04-23)</p> <p>Ansprüche 1,21,23,25,29 Seite 8, Zeile 13 - Zeile 28; Abbildung 3 Seite 11, Zeile 29 -Seite 12, Zeile 2 Seite 6, Zeile 8 -Seite 7, Zeile 10</p>	1,4-7, 11,13, 14,17,18
X	<p>W0 97 47052 A (SOUTHWEST RES INST) 11. Dezember 1997 (1997-12-11)</p> <p>Ansprüche 1,2,4,5 Seite 3, Zeile 14 -Seite 4, Zeile 11 Seite 6, Zeile 21 -Seite 8, Zeile 12 Beispiele 2,4</p>	1,4-7, 11,13, 14,17, 18,28,29
X	<p>DE 195 39 257 C (DAIMLER BENZ AEROSPACE AG) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Anspruch 4; Abbildung 2</p>	1,5
P,A	<p>W0 99 34464 A (RENNEBECK KLAUS) 8. Juli 1999 (1999-07-08) Ansprüche 1,2,5-7,12,13 Seite 15, Zeile 18 -Seite 16, Zeile 2; Abbildungen 3,3A Seite 7, Zeile 12 - Zeile 23</p>	16, 18-20,24
A	<p>EP 0 442 742 A (NGK INSULATORS LTD) 21. August 1991 (1991-08-21) Ansprüche 3-5; Abbildung 1</p>	2,3
A	<p>DE 195 26 609 A (SIEMENS AG) 23. Januar 1997 (1997-01-23)</p>	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 H01M8/10 H01M8/12 H01M8/24		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 H01M C25B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 458 989 A (DODGE CLEVELAND E) 17. Oktober 1995 (1995-10-17) Spalte 32, Zeile 51 - Spalte 34, Zeile 20; Abbildungen 33A-33F Spalte 34, Zeile 28 - Zeile 39 Spalte 35, Zeile 9 - Zeile 34 Spalte 36, Zeile 9 - Zeile 14 Spalte 20, Zeile 28 - Zeile 39 Spalte 25, Zeile 41 - Zeile 60; Abbildung 19 --- -/--	1,4,5,7, 11,13, 14,17,18
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. Juli 2000		02/08/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter D'hondt, J

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01916

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5458989 A	17-10-1995	US 5336570 A EP 0804814 A WO 9604690 A WO 9405051 A US 5509942 A	09-08-1994 05-11-1997 15-02-1996 03-03-1994 23-04-1996
WO 9816963 A	23-04-1998	US 6007932 A AU 4800497 A CN 1235703 A EP 0932914 A	28-12-1999 11-05-1998 17-11-1999 04-08-1999
WO 9747052 A	11-12-1997	AU 3376697 A US 6001500 A	05-01-1998 14-12-1999
DE 19539257 C	31-10-1996	KEINE	
WO 9934464 A	08-07-1999	AU 2275899 A DE 19860056 A	19-07-1999 08-07-1999
EP 0442742 A	21-08-1991	JP 3238760 A JP 2528989 B JP 3241670 A CA 2036366 A,C DE 69109336 D DE 69109336 T US 5209989 A	24-10-1991 28-08-1996 28-10-1991 16-08-1991 08-06-1995 25-01-1996 11-05-1993
DE 19526609 A	23-01-1997	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 91 30 1210

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
X	US-A-3 147 149 (R.H. POSTAL) * Figure 2; column 2, lines 42-65 * ---	1-3,6, 10	H 01 M 8/12 H 01 M 8/24
X	EP-A-0 242 201 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) * Figures 6,7; column 6, line 68 - column 7, line 8; claims 17,20,21 * ---	1-4,6	
X	US-A-3 311 504 (P.P. JOHNSON) * Claims 1,2; figures 1,2; column 2, lines 28-70 * ---	1-3,6, 10	
Y	US-A- 311 504 ---	11-14, 20	
Y	EP-A-0 242 200 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) * Claims 1,3,7,8; figures 2,3,4; page 6, lines 4-17; page 8, line 4 - page 9, line 9 * ---	11-14, 20	
Y	EP-A-0 181 680 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) * Page 9, lines 21-30; figure 2 * ---	11-14, 20	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5) H 01 M
A	US-A-3 377 203 (H.-H. MÖBIUS et al.) * Figure 1; column 5, lines 12-22 * ---	1,2,11, 12	
A	US-A-4 331 742 (A.M. LOVELACE et al.) * Figures 2,3; column 1, lines 13-21,64-68; column 3, lines 15-17; column 4, lines 5-13 * ---	1	
A	EP-A-0 286 360 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) * Figures 5,7; claims 2,9 * ---	1	
-/-			
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 14-05-1991	Examiner D'HONDT J.W.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

EPO FORM 1503 01/82 (P0401)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/US97/09659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : H01M 4/90, 4/96, 8/10

US CL : 429/31, 40, 42; 29/623.1

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 429/31, 40, 42; 29/623.1; 429/12

 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 NONE

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS

search terms: carbon, powder, catalyst, catalytic; solution cast, extruding, extrusion, polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -- Y	US 5,458,989 A (DODGE) 17 October 1995, column 24, line 31 through column 36, line 67.	1-4,24-27, 31 ----- 5 - 23,28-30,32-34
X -- Y	US 5,336,570 A (DODGE, Jr.) 09 August 1994, column 8, line 60 through column 22, line 59.	1-2,5-6,24-25 ----- 3-4,7-23,26-34
Y	US 3,413,152 A (FOLKINS et al) 26 November 1968, column 1, line 27 through column 5, line 61.	7-17,20-23,28-30,32-34

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
E earlier document published on or after the international filing date	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Z* document member of the same patent family
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 SEPTEMBER 1997	Date of mailing of the international search report 31 OCT 1997
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer <i>Regina Walker</i> CHRISMAN D. CARROLL Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US97/09659

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3,423,247 A (DARLAND, Jr. et al) 21 January 1969, column 2, line 58 through column 10, line 15.	7-17,20-23, 28-30,32-34
Y	US 4,551,220 A (ODA et al) 05 November 1985, column 7, lines 48-62.	5-6,15-17, 20
Y	US 5,151,334 A (FUSHIMI et al) 29 September 1992, column 4, lines 22-30.	18-19,21-22
Y	US 3,291,753 A (THOMPSON) 13 DECEMBER 1966, column 3, lines 8-34.	15-17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet)(July 1992)★

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification⁶ :
H01M 8/24, 8/10

A1

(11) International Publication Number:

WO 98/16963

(43) International Publication Date:

23 April 1998 (23.04.98)

(21) International Application Number: PCT/US97/15750

(22) International Filing Date: 8 October 1997 (08.10.97)

(30) Priority Data:
08/731,588 16 October 1996 (16.10.96) US

(71) Applicant: W.L. GORE & ASSOCIATES, INC. [US/US]; 551
Paper Mill Road, P.O. Box 9206, Newark, DE 19714 (US).

(72) Inventor: STEYN, William, J.; 53 Brookwood Parkway,
Jackson, NJ 08527 (US).

(74) Agents: CAMPBELL, John, S. et al.; W.L. Gore & Asso-
ciates, 551 Paper Mill Road, P.O. Box 9206, Newark, DE
19714-9206 (US).

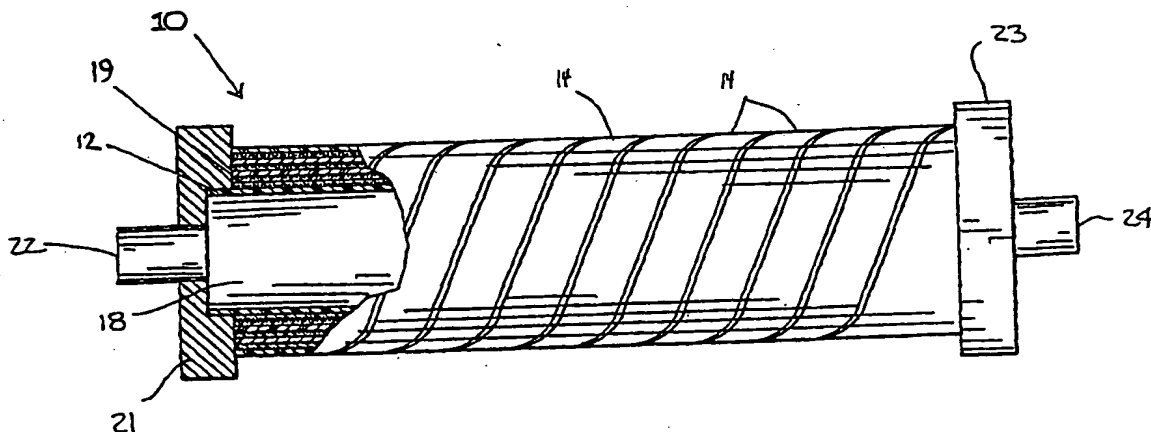
(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE,
GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ,
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, European patent (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE).

Published

With international search report.

*Before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of the receipt of
amendments.*

(54) Title: TUBULAR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL ASSEMBLY AND METHOD OF MANUFACTURE



(57) Abstract

A fuel cell assembly including a porous tubular substrate (12) made from a fluid-permeable material, and a plurality of elongated flexible polymer electrolyte fuel cells (14) wound in side by side relation onto the substrate. Each elongated cell includes a central proton exchange membrane, a cathode element mounted on one side of said membrane and an anode element mounted on the other side of said membrane. In a preferred arrangement, the anode element of a first elongated wound fuel cell is in electrical contact with the cathode element of an adjacently wound fuel cell.

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon			PL	Poland		
CN	China	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Denmark	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
EE	Estonia	LR	Liberia	SG	Singapore		

TUBULAR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL ASSEMBLY AND METHOD OF MANUFACTURE

5

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to fuel cells, and more particularly to an improved method of fabricating fuel cell assemblies, particularly Polymer Electrolyte or Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

Fuel cells are electrochemical energy conversion devices which have been considered as an alternative for the conversion of energy to heat engines which are limited by their inherent thermodynamics. The concept of fuel cells has been generally known since the early 1960's when fuel cells were introduced as energy storage devices in the Gemini portion of the NASA space program.

A typical fuel cell consists of three components- two electrodes; that is, a cathodic element and an anodic element, and a bridging electrolyte which is sandwiched therebetween. Historically, fuel cells have been classified by means of the electrolyte utilized. To date, five classifications of fuel cells are known: Polymer Electrolyte Membrane (also referred to as Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEM), Alkaline Fuel Cells (AFC), Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC), Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC), and Solid Oxide Fuel Cells (SOFC).

25

PEM-type fuel cells are particularly advantageous over the remaining types of fuel cells for various reasons. One advantage is the solid nature of the electrolyte used in the cell which minimizes the operational complications arising from the liquid electrolytes that are found in PAFCs and AFCS. Moreover, the nature of PEM-type fuel cells allow operation at relatively low temperatures (80 degrees C) when compared to other fuel cell types, most particularly MCFCs and SOFCs which can only operate at much higher temperatures. In addition, PEM-type fuel cells are generally more efficient, have longer working lives and can maintain higher power densities than other forms of fuel cells.

30

PEM-type fuel cells, however, have not been commercially successful due to limitations found in currently known designs. The majority of these designs utilize flat plate geometries which are assembled in a parallel arrangement - the so-called "plate and frame" approach. These designs
5 employ rather complex, and expensive "reactant flow plate" designs.

Another disadvantage of current "plate and frame" approaches is that these fuel cells assemblies must be manually manufactured by skilled artisans, making assembly expensive and time-consuming.

Still another disadvantage are the rigidity and bulkiness of the structures
10 which are produced using "plate and frame" fuel cell designs. That is, in order to produce adequate power, a series of plates must be assembled together and then retained in a rigid and large enclosure. Such enclosures can not be retained easily in portable applications; for example, lap-top computers.

Finally, current fuel cell designs require thermal management for
15 efficient operation. Although plate and frame designs for heat exchangers are commonly known, this type of fuel cell construction has a competing concern in that electrical and heat loads must be concurrently managed. The result is that often a separate cooling circuit is required, requiring additional cooling plates, making the design additionally bulky as well as expensive.

Presently known PEM-type fuel cells individually produce a small
20 amount of voltage. To produce a significant amount of energy, the cells must be electrically connected in some manner. A disclosed way of electrically interconnecting fuel cells is described in U.S. Patent No. 5,338,623 in which the fuel cells are stacked one upon another. Plate and frame approaches utilize a
25 similar approach, making fuel cells of this type quite bulky. To date, known tubular fuel cell constructions, such as described in U.S. Patent No. 5,336,570, are subject to large power losses due to the requirement of a large transverse sectional area which is wound on a substrate.

Finally, fuel cells in general utilize ion transfer through the membrane to
30 produce desired electrochemical reactions. For these reactions to occur, reactants (usually hydrogen gas at the anode and oxygen from ambient air at the cathode) must be separately supplied from each electrode side of the membrane from an external source or tank.

SUMMARY OF THE INVENTION

A primary object of the present invention is to provide an improved construction for a fuel cell, most particularly for Polymer Electrolyte Membrane (PEM) type fuel cells.

Another primary object of the present invention is to provide a fuel cell which is inexpensive to manufacture, and eliminates the complexities found in current "plate and frame" designs.

Another primary object of the present invention is to provide a fuel cell assembly and relatedly, a fabrication method which is easily adaptable to automated mass production.

Another primary object of the present invention is to provide a fuel cell assembly which allows electrical interconnection between separately aligned fuel cells in order to produce a high voltage output.

Still another primary object of the present invention is to provide a fuel cell design which does not require a separate external reactant source.

Therefore, and in accordance with a preferred aspect of the present invention, there is provided a method of fabricating a fuel cell assembly comprising the steps-of:

providing a tubular substrate that permits gas to diffuse therethrough;
winding a first elongated fuel cell upon said tubular substrate, said fuel cell including a central proton exchange membrane, a cathode element mounted on one side of said membrane and an anode element mounted on the opposite side of said membrane;

winding a plurality of said elongated fuel cells upon said tubular substrate in side-by-side alignment with said first elongated fuel cell; and
electrically connecting said wound elongated fuel cells to produce a fuel cell assembly.

According to another preferred aspect of the present invention, there is provided a fuel cell assembly comprising:

a tubular substrate made from a material that permits gas to diffuse therethrough;

this embodiment, though other reactants such as methanol, among others, can also be effectively utilized for achieving a suitable electrochemical reaction.

Still referring to FIG. 2, ambient air or any other suitable reactant is circulated outside the fixture 20; that is, external to the tubular substrate 12 in order to provide, for example, oxygen ions which are used in accordance with this embodiment to provide electrons for the electrochemical reaction which follows.

A cross section of an individual flexible elongated MEA 14 is illustrated in FIG. 3. The assembly 14 includes a number of constituent sheet-like or strip layers which, from the bottom of the assembly, include an anode collector element 30, an anode electrode element 34, an ion conducting electrolytic membrane 40, a cathode electrode element 42, and a cathode collector element 46. The cathode electrode and cathode collector elements 42, 46 are preferably staggered relative to the anode electrode and anode collector elements 34, 30 of the assembly 14, respectively, to allow electrical interconnection between adjacently positioned MEAs 14, as detailed below.

The ion conducting electrolytic membrane 40 is, for example, a proton-conducting element, such as a perfluorosulfonic acid polymer (e.g. Nafion No. 117 manufactured by E. I. DuPont de Nemours and Co. of Wilmington, Delaware) which allows a current density of approximately 0.1 ampere/cm^2 or greater. Other known membranes, however, such as Dow Chemical Co. Experimental XUS 13204.10 can also be utilized. According to this embodiment, the membrane 40 is an ionomer which is approximately 20 microns thick, with an 100 micron thick porous gas diffusion layer (not shown) applied on each facing side.

The anode electrode and the cathode electrode elements 34, 42 according to this embodiment are each made from porous carbon or graphite fiber strips, which are disposed on either facing side of the membrane 40. The fibers of each element 42, 34 are impregnated with an ionically conductive material for facilitating ion transport as well as a catalytic component layer. According to this embodiment, platinum catalyst is used as the impregnated material, though alternately other catalytic materials such as silver, palladium, gold and copper and or oxides thereof can be utilized. Preferably, the back

side 41, 33 of each of the cathode 40 and anode sheets 32 are made hydrophobic by co-depositing the platinum with a polymeric coating, such as polytetrafluoroethylene (Teflon plastic), applied thereto by known means, such as by spray coating. The thickness of each element 42, 34 according to this
5 embodiment is approximately 5 microns and the thickness of the impregnation is approximately equal to that of the proton conduction element (i.e., 20 microns), though other suitable thicknesses may be contemplated. A large number of different materials, or combinations of materials and methods are well known in the art. These materials need to be conductive, yet allow fluid
10 diffusion to the interfacial region to effect an electrochemical reaction.

Prior to describing the interconnection of individual fuel cell assemblies onto the tubular substrate 12, a general explanation of the mechanics of the electrochemical reaction is now provided with recourse to the preceding FIGS. 1-3. Assumption is made that at least one MEA 14 has been wound onto the
15 exterior of the substrate 12, such as shown in the sectioned portion of FIG. 1.

As noted, a quantity of hydrogen reactant gas (H_2) is supplied into the interior 19 of the porous tubular substrate 12 from an external source. The substrate 12, being made from a fluid permeable material allows for example, the migration of the gas, while similarly oxygen is conveyed from the exterior of
20 the assembly 10 inwardly toward the electrolytic membrane 40.

Because of the presence of the catalyst platinum layer on the anode electrode element 34, the hydrogen molecules reaching the anode are decomposed into hydrogen atoms and have their electrons stripped, resulting in the formation of H^+ ions. These ions are able to penetrate the ion-
25 permeable electrolytic layer of the membrane 40.

Similarly, the ambient air, containing the oxygen molecules is caused to flow through the fiber cathode electrode element 42. The presence of the impregnated catalyst (platinum) layer of the cathode electrode element 42, causes the oxygen molecules to be broken down into oxygen atoms and accept
30 electrons, while reacting with the H^+ ions which have reached the electrolytic membrane 40, producing water molecules.

The electrons produced by the dissolution of the hydrogen molecules are conveyed, as is known, to an external circuit (not shown) at the end of the

Initially, according to this embodiment, the anode collector strips 30 are wound onto the tubular porous substrate 12 in a spaced relationship as shown in which a small gap is provided between adjacent strips. The strips can be placed onto the substrate by adhesion methods or other known techniques.

5 The second winding operation is the installation of the individual MEAs 14, each including the premanufactured membrane 40, which is sandwiched between the anode and cathode electrodes 34, 42 respectively. As noted previously, each MEA 14 is constructed in a staggered arrangement whereby the membrane 40 has a width dimension which extends across the width of the
10 MEA while the cathode and anode electrodes 40, 34 are offset by a predetermined amount.

When positioned according to FIG. 4, the identical anodic portion of each MEA 14 is aligned with the leading edge 37 of each wound collector strip 30. By spacing the anode collector strips 30, the anodic portions 51 of adjacent
15 MEAs placed in contact with the cathodic portions 53.

Finally, the cathode collector strips 46 are wound onto the assembly 10 by wrapping a leading edge 39 of the strips in alignment with the cathodic portion 53 (the exposed cathode collector sheet 42). In this arrangement, the anode of a singular cell assembly 14 is electrically linked with the following
20 cell's cathode. The above configuration provides a series connection, enhancing the voltage output of the fuel cell assembly 10. Typically, the individual PEM-type fuel cell units produce less than one volt, and therefore providing a series connection as described is a very advantageous and simple means for boosting the voltage of the entire fuel cell assembly.

25 An alternate method of providing an electrical interconnection between the individual fuel cell assemblies is illustrated in FIG. 6.

A single multicell assembly 90 includes a porous membrane 92, which is partially impregnated with an electrolytic media and is sandwiched between anode and cathode electrode elements 96, 98. However, the membrane 92 is
30 rendered electronically conductive by addition of a series of discrete sections. The membrane 92 can be fabricated from a porous material, impregnated with a material such as a perfluorosulfonic acid polymer (Nafion) which allows ion transfer to occur therethrough, but which includes a series of banded portions

94 which include an electrically conductive material, such as carbons, titanium, 300 series stainless steels, and conductive polymers such as polyaniline. The conductive material is applied by known chemical deposition or mechanical methods; for example, a suspension of finely divided particles of electrically
5 conductive material can be incorporated into the porous membrane in liquid form, e.g., as an ink. Alternately, electrically conductive portions 94 can be plated onto or into the membrane 92.

Providing a continuous sheet such as assembly 90 allows better sealing between the constituent individual fuel cells in the completed assembly.

10 Furthermore, by providing the electrical portions relative to the leading edge of the anode and cathode electrodes 96, 98, respectively, a more efficient electrical connection is provided between adjacent cells. As described above, the anode and cathode elements 96, 98 can be applied through silk screening or other application technique.

15 According to this embodiment, the membrane 92 is approximately 20 microns in thickness and is therefore able to carry an electrical charge therethrough to form an electrical bridge.

In operation, the electrochemical reaction occurs in the manner previously described by the migration of charge through the electrode
20 elements. The series electrical connection is provided by the incorporation of the electrically conductive material in the electrolytic membrane, allowing a voltage level to be achieved. The porous electrical film layer is approximately 100 microns thick and the thickness of the catalyst containing electrodes are approximately 5 microns each, though other larger thicknesses can be applied.
25 In addition, the above embodiment preferably includes a fluid diffusion layer (not shown) which is applied on top of the catalyst to allow reactants to reach the reaction. The remainder of the membrane 92 remains electrically non-conductive.

The following claims define the present invention described herein. It
30 will be readily apparent that other modifications and changes are easily imagined within the spirit and scope of the invention. For example, in the preceding first embodiment, if the anode collector portion is sufficiently rigid,

such as by fabricating the anode collector from a braided wire, the need for the porous tubular substrate may be obviated.

What is claimed is:

1. A fuel cell assembly comprising:
 - a tubular substrate made from a fluid permeable material;
 - 5 a plurality of elongated flexible polymer electrolyte fuel cells wound in side by side relation onto said substrate, each cell including a central proton exchange membrane, a cathode element mounted on one side of said membrane and an anode element mounted on the other side of said membrane; and
 - 10 means for connecting the anode element of a first elongated fuel cell in electrical contact with the cathode element of the next adjacent cell.
2. The assembly of claim 1, wherein the cathode and the anode elements of each cell are formed of a catalyst containing carbon sheet that extends along the length and in contact with the proton exchange membrane of
- 15 each cell.
3. The assembly of claim 1, wherein the mounted cathode and the anode elements of each cell contain a hydrophobic coating along a side of said elements that is out of contact from said proton exchange membrane.
4. The assembly of claim 1, including a flexible cathode charge
- 20 collector mounted to each said cathode element and a flexible anode charge collector mounted to each said anode element, wherein said cathode, anode and membrane are sandwiched between said collectors.
5. The assembly of claim 4, wherein each said charge collector is formed from a flexible electrically conductive material capable of being wound
- 25 onto said tubular substrate.
6. The assembly of claim 4, wherein the anode charge collector of one wound cell is placed in electrical contact with the cathode charge collector of the next adjacent cell.
7. The assembly of claim 4, wherein each charge collector is fabricated
- 30 of strands of hollow tubing and further includes means to move a fluid through said tubing to recover heat from said cell.

8. The assembly of claim 1, that further includes opposed end-caps mounted upon said tubular substrate, one said end-cap containing a fluid entry port and the other end-cap containing a fluid exit port.

9. The assembly of claim 1, that further includes a porous outer skin that is placed over the outer charge collector of each cell, said skin being made of a flexible plastic material.

10. The assembly of claim 9, wherein the anode of each wound cell faces said porous substrate and further includes means to pass reactant fluid through said porous substrate.

11. The assembly of claim 4, wherein said cathode charge collector is exposed to a reaction fluid.

12. A method of fabricating a fuel cell assembly comprising the steps of:

providing a tubular substrate that permits gas to diffuse therethrough;

winding upon said tubular substrate a first flexible elongated fuel cell that includes a central proton exchange membrane, a cathode element mounted on one side of said membrane and an anode element mounted on the opposite side of said membrane;

winding upon said tubular substrate a plurality of flexible elongated fuel cells in alignment with said first wound fuel cell; and

electrically connecting said fuel cells.

13. The method of claim 12, that further includes the step of forming the cathode and anode elements of a porous sheet and contacting the sheets with an electrically conductive material.

14. The method of claim 12, that includes the further step of coating the back side of each element facing away from said membrane with a hydrophobic material.

15. The method of claim 14, that includes the further step of covering each of the elements with a porous electrically conductive collector.

16. The method of claim 15, that includes the further step of connecting the collector covering the cathode of at least one fuel cell with the collector covering the anode of an adjacent fuel cell.

17. The method of claim 16, that includes the further step of fabricating the collector of a tubular mesh and passing a cooling fluid through said tubular mesh.

18. The method of claim 15, that includes the further step of wrapping the outermost collector with a porous outer protective skin.

19. The method of claim 18, that includes the step of passing a reaction fluid through the inside of said porous substrate and exposing the outside of said wrapped fuel cells to a reaction fluid.

20. A fuel cell unit that includes at least one elongated flexible fuel cell that is formed of multiple layers that includes a central ion conducting membrane that is sandwiched between anode and cathode sheets and a flexible fluid-permeable substrate for supporting said fuel cell.

21. The fuel cell unit of claim 20, wherein the substrate is a first charge collector in contact with one of the anode and cathode sheets and further includes a second charge collector in contact with the other of the anode and cathode sheets.

22. The fuel cell unit of claim 20, that includes a plurality of fuel cells and means for electrically interconnecting each of the fuel cells in the unit.

23. The fuel cell unit of claim 20, wherein said ion conducting membrane is a proton conducting membrane.

24. The fuel cell unit of claim 21, wherein said sheets are made from formulations, including carbon which are contacted with a catalytic coating and an outer hydrophobic material.

25. The fuel cell unit of claim 24, wherein said collectors are formed of material selected from a group of conductive materials including wire mesh, porous metal foil, polymer composites or braided tubing.

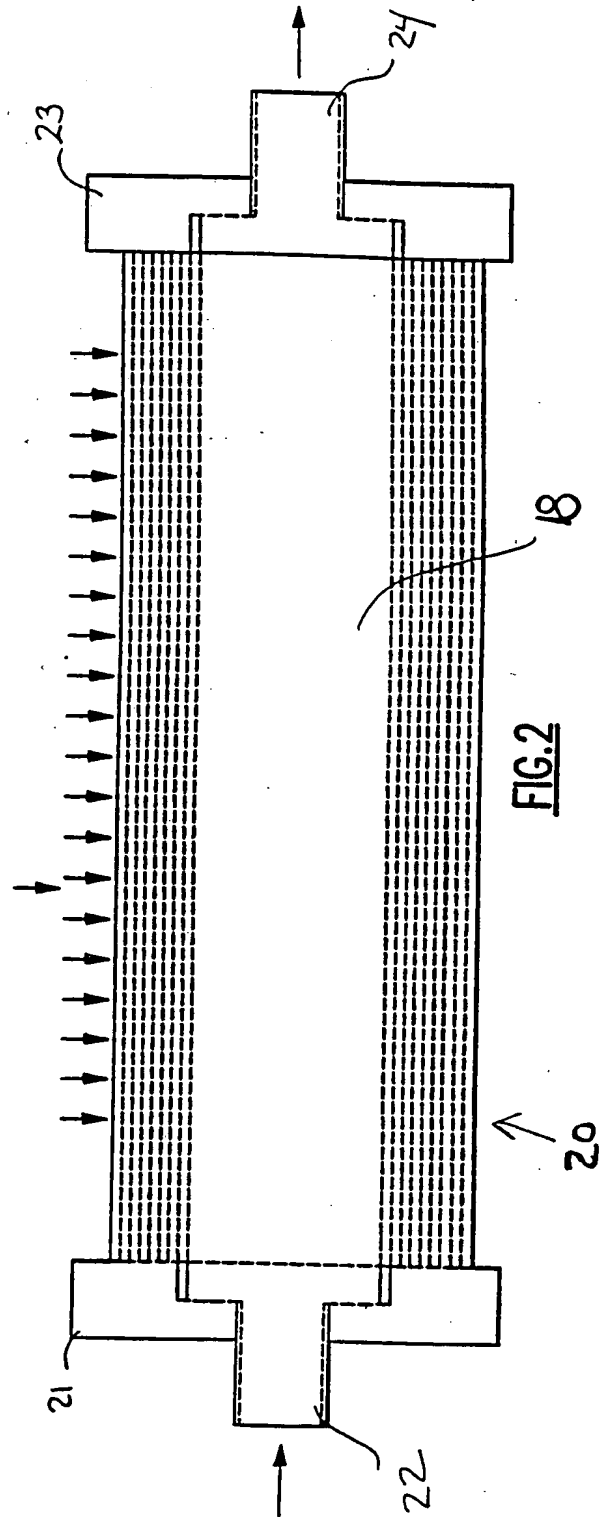
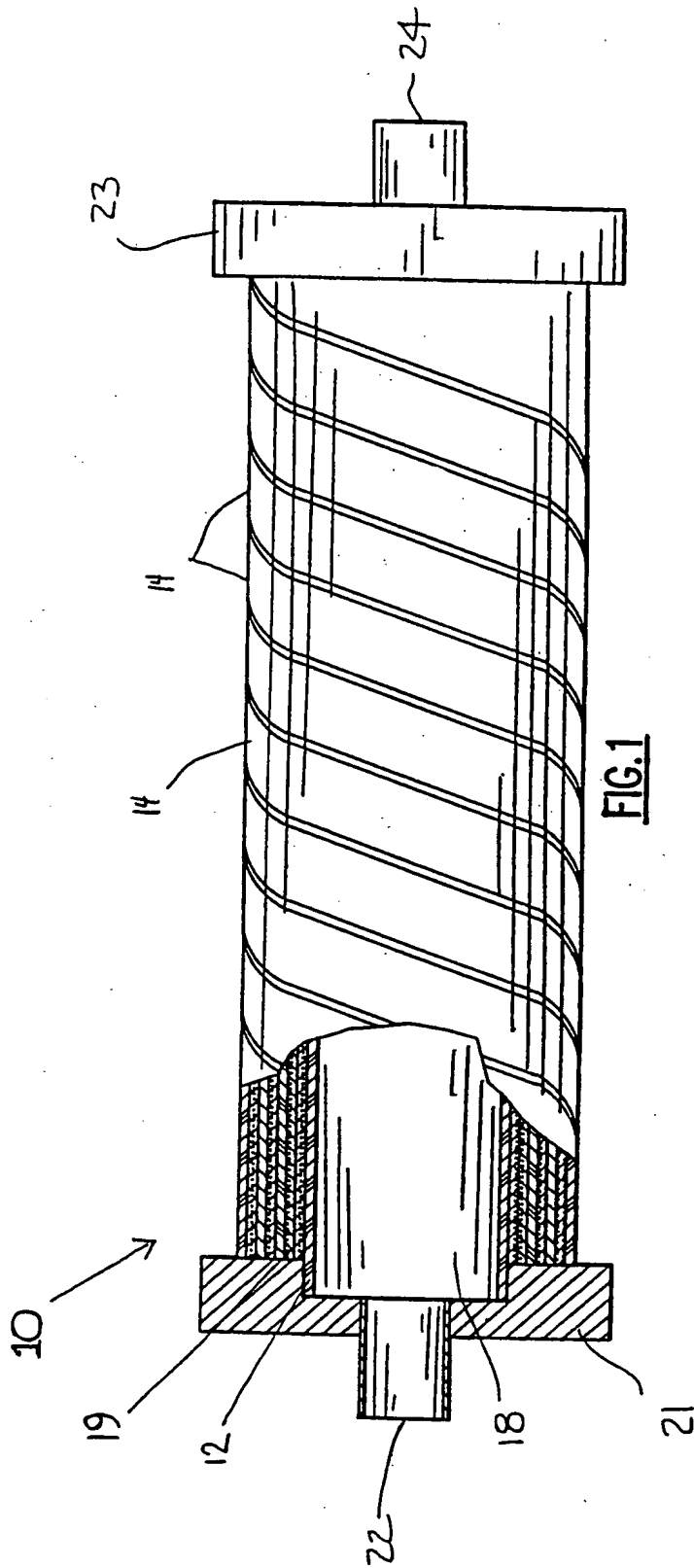
26. The fuel cell unit of claim 24, including means for bringing a reaction fluid in diffusing contact with one of said carbon sheets and a reaction fluid in diffusing contact with the other of said carbon sheets.

27. The fuel cell unit of Claim 20, wherein said central membrane has portions made from an electrically conductive material, at least one said portion forming an electrical bridge between an anode of a cell and a cathode of an adjacent cell.

5 28. The fuel cell assembly of Claim 1, wherein said tubular substrate includes means for retaining an internal reactant source for the fuel cell.

29. The fuel cell assembly according to Claim 1, wherein said tubular substrate is cylindrical in cross section.

30. The fuel cell of Claim 24, wherein said catalytic coating is platinum.



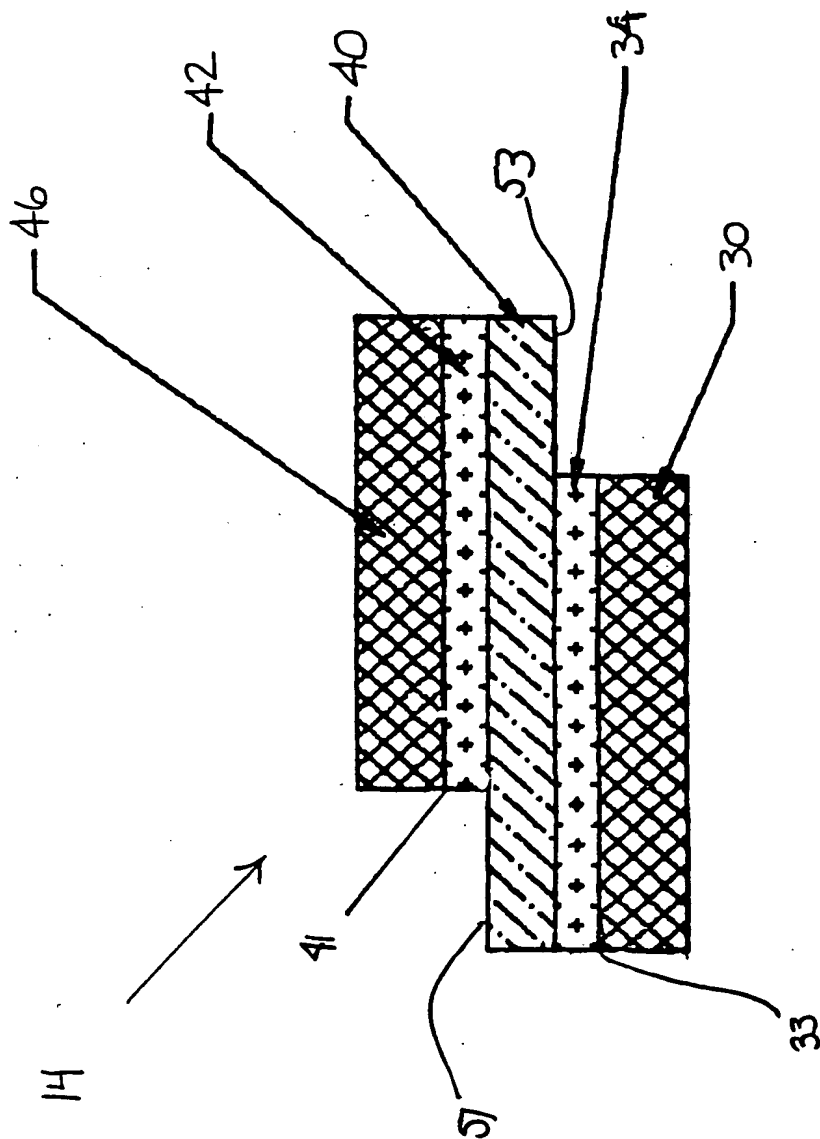


FIG. 3

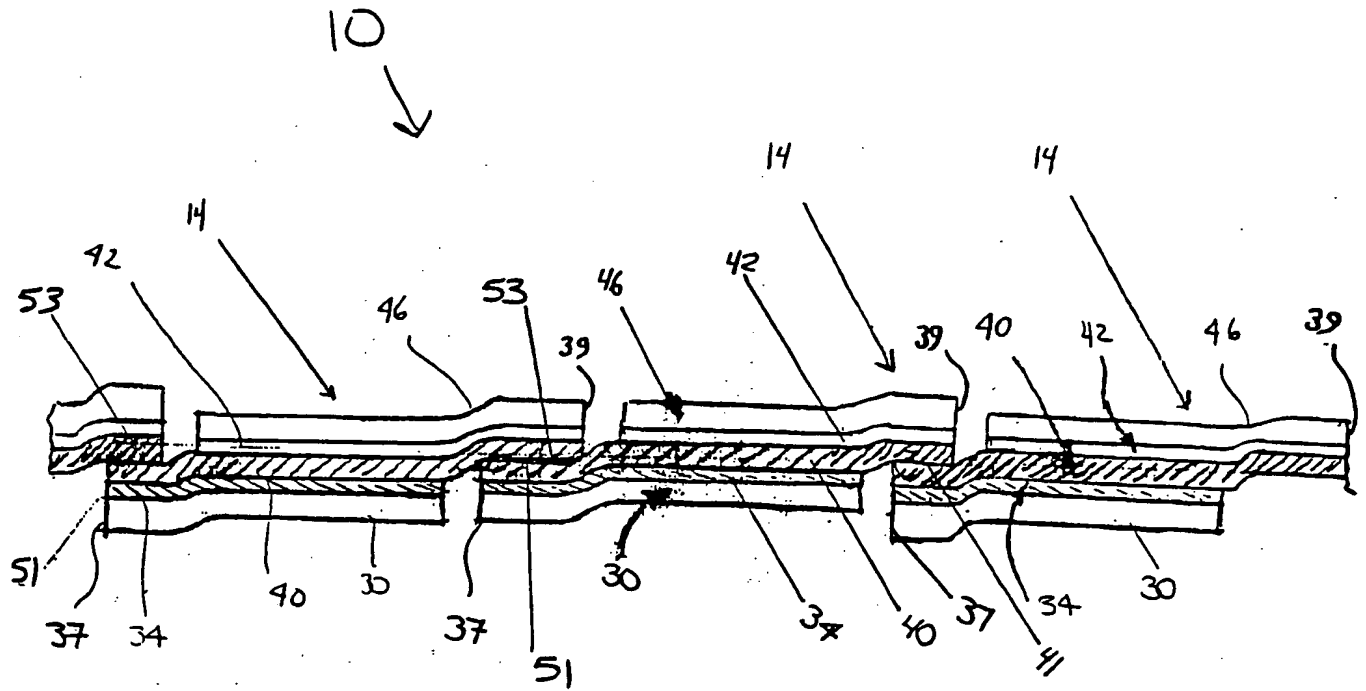


FIG. 4

70

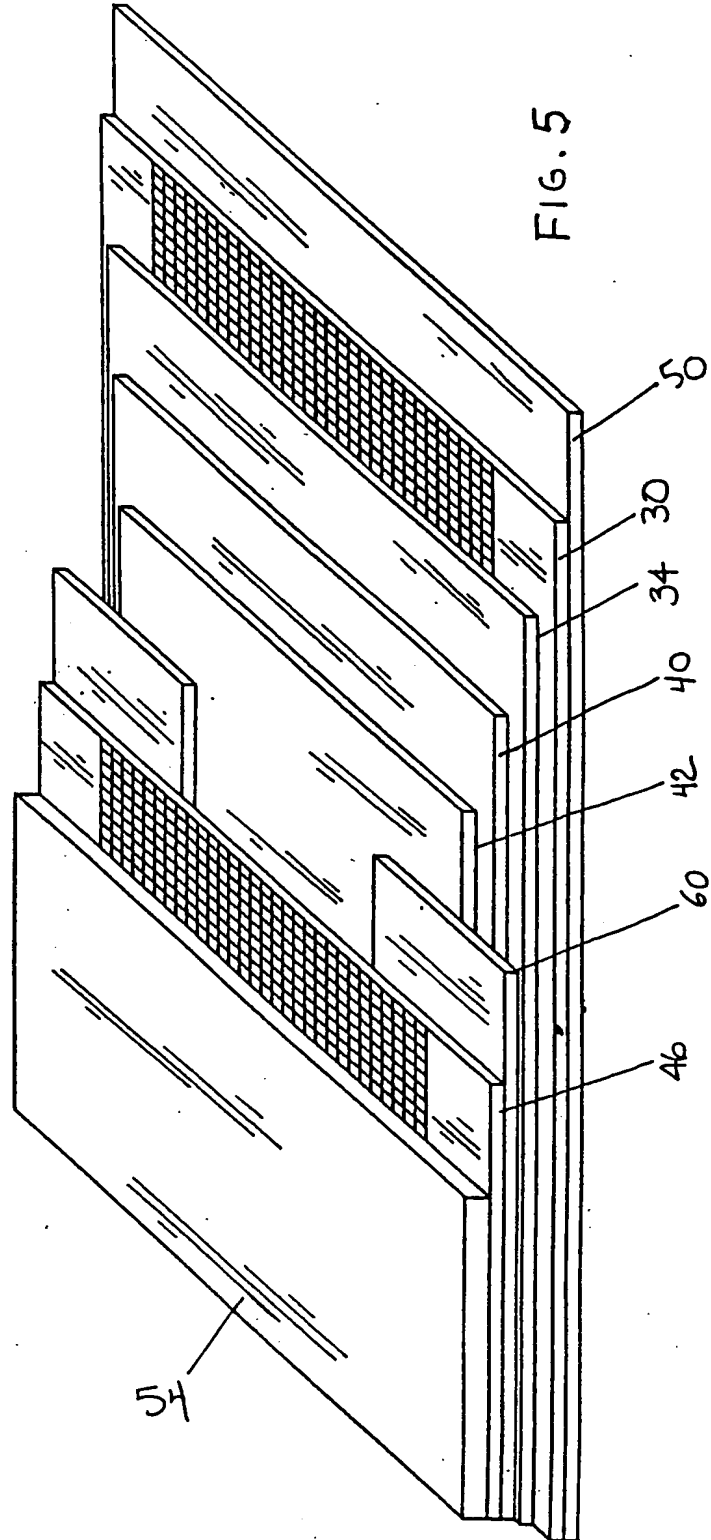


FIG. 5

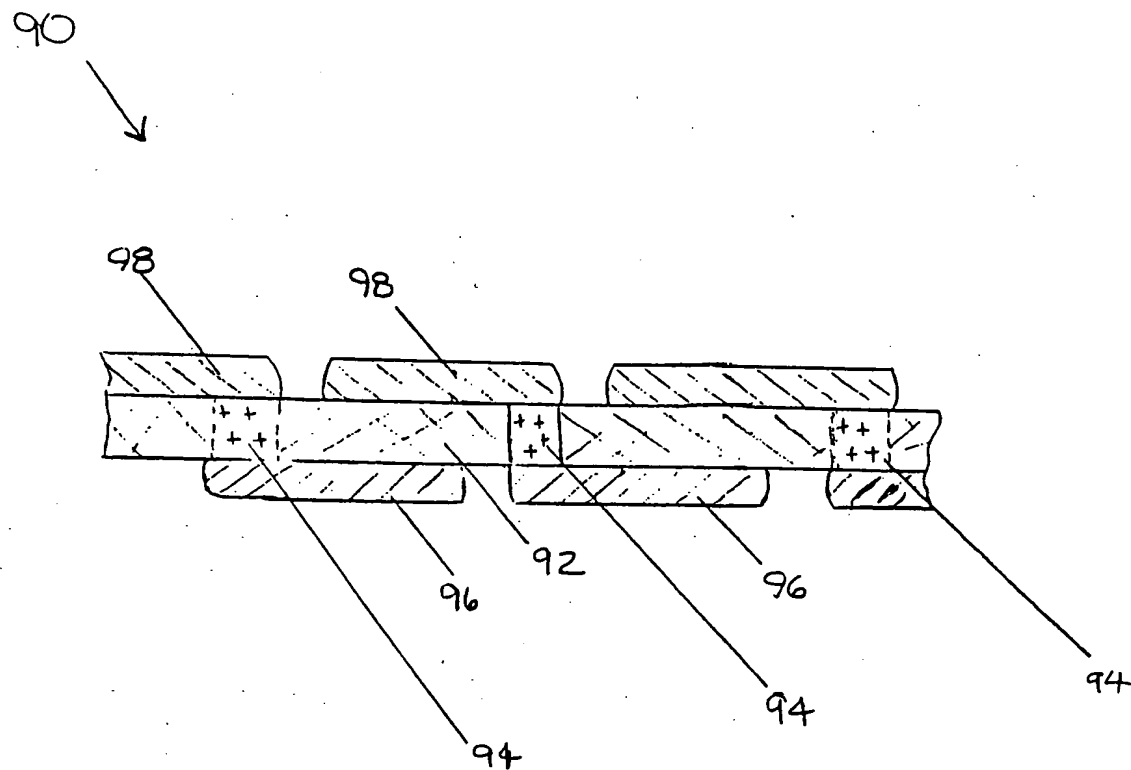


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 97/15750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M8/24 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 336 570 A (DODGE JR CLEVELAND E) 9 August 1994 cited in the application see column 4, line 38 - column 5, line 41; figures 1-4 see column 6, line 7 - column 7, line 29; figures 5,7-9 see column 8, line 23 - line 45; figure 13 see column 9, line 33 - column 10, line 53 see column 11, line 3 - line 34 see column 15, line 1 - column 16, line 20 see column 16, line 26 - line 47; figure 15 see column 18, line 52 - line 64 see column 21, line 7 - line 25	20-27, 30
A	---	1, 2, 4, 8, 11-13
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 1998

Date of mailing of the international search report

24/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/US 97/15750

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 97 01194 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ;LEDJEFF KONSTANTIN (DE); NOLTE ROLAND (D) 9 January 1997 see claims 1,2,5,8-13,17; figure 1 see page 6, line 16 - page 10, line 12 see page 17, line 8 - page 19, line 17	20,22, 23,27
A	see page 23, line 33 - page 27, line 1; figures 10-12 ---	1
A	US 4 988 582 A (DYER CHRISTOPHER K) 29 January 1991 see column 4, line 43 - line 58; figures 1,4 see column 5, line 16 - line 31 see column 6, line 13 - line 30 ---	1
A	DE 195 02 391 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 23 May 1996 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. l. onal Application No

PCT/US 97/15750

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5336570 A	09-08-94	WO 9405051 A US 5458989 A US 5509942 A	03-03-94 17-10-95 23-04-96
WO 9701194 A	09-01-97	DE 19624887 A	02-01-97
US 4988582 A	29-01-91	NONE	
DE 19502391 C	23-05-96	WO 9623323 A EP 0815609 A	01-08-96 07-01-98

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

09/936,117

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

4

Applicant's or agent's file reference 23269 WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/01916	International filing date (day/month/year) 04 March 2000 (04.03.00)	Priority date (day/month/year) 06 March 1999 (06.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 8/10		
Applicant FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of <u>7</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I	<input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II	<input type="checkbox"/> Priority
III	<input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV	<input checked="" type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V	<input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI	<input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII	<input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII	<input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 September 2000 (13.09.00)	Date of completion of this report 07 June 2001 (07.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/01916

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-33, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages 1-33, filed with the letter of 21 March 2001 (21.03.2001)
- ☒ the drawings:
 pages 1/4-4/4, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/01916

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☐ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☐ not complied with for the following reasons:

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. _____

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/01916

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 33	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 33	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 33	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Amendments:

1.1. Claim 1 now additionally contains the features of Claim 28.

1.2. In the new set of claims, Claims 1, 4, 8, 9, 28, 29 and 30 have been supplemented to state that the braid may also consist of fibres; this is supported by the description, *inter alia* on page 7, first paragraph, lines 1 - 3.

1.3. Claims 2, 3, 9, 10, 23, 24 and 25 have been corrected but not amended.

2. Disclosures:

D1: US-A-5 458 989

D2: WO-A-98/16963

D3: WO-A-97/47052

D4: DE-C-195 39 257

2.1. Document D1 discloses a tubular PEM fuel cell unit. The tubes comprise, from the inside towards the

.../...

THIS PAGE BLANK (USP)

(Continuation of V.2)

outside, at least (column 32, line 51 - column 33, line 22):

- a. an anode collector in the form of **wound**, electronically conducting wires (column 34, lines 4 - 20) and a polymer electrolyte membrane (column 25, lines 41 - 47).
- b. The production method consists only in **winding the anode wire (not bundles, wires or fibres) around a substrate** (column 2, lines 43 - 51).

2.2. Document D2 discloses a tubular PEM fuel cell unit. The tubes comprise (page 5, lines 15 - 23) a tubular substrate or support and a **plurality of flexible fuel cell units which are wound side by side around the substrate. The individual cells, which are wound on the tubular support, consist of layers.**

2.3. Document D3 discloses a tubular PEM fuel cell unit. The tubes comprise, from the inside towards the outside (page 6, line 20 - page 8, line 12):

- a. an anode collector in the form of a mesh (braid) which is composed of electronically conducting wires made, for example, of stainless steel, and **which is impregnated with catalyst material**, and a polymer electrolyte membrane.
- b. The only steps of the production method which are mentioned, on pages 14 to 20, are: **(foil) casting, winding and sputtering, but not braiding.**

2.4. Document D4 discloses a tubular structural element. The tubes comprise, **from the outside towards the inside** (Claim 4):

- a. braided carbon fibres (electronically conducting wires), and then

.../...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(Continuation of V.2)

- b. a potassium lye gel electrolyte, that is, a gel layer.
- c. The method was not mentioned.

3. Novelty:

- 3.1. The composite according to Claim 1 is novel within the meaning of PCT Article 33(1) and (2) over D1, D2, D3 and D4, because none of the documents mentions a tubular composite consisting of a braid made of bundles, wires and/or fibres.
- 3.2. The subjects of the dependent claims are *a fortiori* also novel.
- 3.3. The module of Claim 20, the reactor of Claim 26, and the method of Claim 28 - for the continuous production of a tubular composite - are likewise novel.

4. Inventive step:

- 4.1. Claim 1:
 - a. Neither D1 nor D2 describes or mentions a tubular composite made of braid, which serves both as a support and as an electrode.
 - b. D3 discloses a finished braid which is bent to form a cylinder in order to produce a tubular composite. Neither the braiding nor the dual role of the composite so obtained is mentioned.
 - c. In D4, the device is constructed in the reverse manner.

.../...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(Continuation of V.2)

- d. The problem to be solved by the present invention is therefore understood to be, *inter alia*, to obtain a composite according to Claim 1 which uses less material - and is therefore lighter - than in the prior art (D1, D2), and the method for producing said composite.
- e. None of the documents, either alone or in combination with any other, can be used to solve the problem of interest and lead to the features of Claim 1. The subject matter of Claim 1 is therefore considered to be inventive within the meaning of PCT Article 33(1) and (3).

4.2. Claims 20, 26 and 28:

Consequently, the subject matter of the claims also involves an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPT.)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. The tubular composite in Claim 1 is actually defined in terms of its method. But it is thereby clear that the composite serves both as a support and as an electrode.
2. The description should be brought into line with the new claims (the last paragraph on page 4 and the middle and the penultimate line on page 5, etc.).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

T5

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 11 JUN 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 23269 WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/01916	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 06/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M8/10		
Anmelder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER...et al		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 07.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Haering, C Tel. Nr. +49 89 2399 8010 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-33 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-33 eingegangen am 21/03/2001 mit Schreiben vom 19/03/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/4-4/4 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

IV. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:

- ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.
☐ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.
☐ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.

2. ☐ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.

3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3

- ☐ erfüllt ist
☐ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:

4. Daher wurde zur Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt:

- ☒ alle Teile.
☐ die Teile, die sich auf die Ansprüche Nr. beziehen.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/01916

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-33
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-33
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-33
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, d r
erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und
Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Änderungen:

- 1.1. Anspruch 1 beinhaltet jetzt zusätzlich die Merkmale des Anspruchs 28.
- 1.2. Im neuen Satz von Ansprüchen wurden die Ansprüche 1, 4, 8, 9, 28, 29, 30 somit ergänzt, daß das Geflecht auch aus Fasern sein kann, was von der Beschreibung u.A. auf Seite 7, 1. Absatz, Zeilen 1-3 unterstützt ist.
- 1.3. Ansprüche 2, 3, 9, 10, 23, 24, 25 wurden korrigiert, nicht geändert.

2. Offenbarungen:

D1: US-A-5 458 989
D2: WO 98 16963 A
D3: WO 97 47052 A
D4: DE 195 39 257 C

- 2.1. Dokument D1 offenbart eine PEM-Brennstoffzelleneinheit mit tubulärem Design. Die Röhre bestehen von innen nach außen zu mindest aus (Spalte 32, Zeile 51 - Spalte 33, Zeile 22):
 - a. **gewickelten**, elektronisch leitenden Drähten als Anodenkollektor (Spalte 34, Zeile 4-20) und einer Polymer-Elektrolyt-Membran (Spalte 25, Zeile 41-47).
 - b. Das Verfahren zur Herstellung bestehe nur darin, **den Anodendraht (nicht Bündeln, Drähte oder Fasern) um einen Substrat herumzuwickeln** (Spalte 2, Z.43-51).
- 2.2. Dokument D2 offenbart eine PEM-Brennstoffzelleneinheit mit einem tubulären Design. Die Röhre bestehen aus (Seite 5, Zeilen 15-23) einem tubulären Substrat oder Träger und **mehreren flexiblen Brennstoffzelleneinheit n, di**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

nebeneinander um das Substrat herum gewickelt sind. Die einzelnen Zellen, die auf dem tubulären Träger aufgewickelt werden, **bestehen aus Schichten.**

- 2.3. Dokument D3 offenbart eine PEM-Brennstoffzelleneinheit mit einem tubulären Design. Die Röhre bestehen von innen nach außen aus (S. 6, Z. 20 - S. 8, Z. 12):
- a. einem Gitter (Geflecht) aus elektronisch leitenden Drähten, z.B. aus rostfreiem Stahl als Anodenkollektor, **das mit Katalysatormaterial impregniert wird**, und einer Polymer-Elektrolyt-Membran.
 - b. Als Schritte des Herstellungsverfahrens werden auf Seiten 14 bis 20 nur: **(Folien-) Gießen, Aufwickeln, Sputtern, aber nicht Flechten**, angegeben.
- 2.4. Dokument D4 offenbart ein tubuläres Strukturelement. Die Röhre bestehen **von außen nach innen** aus (Anspruch 4):
- a. geflochtenen Kohlenstoffasern (elektronisch leitenden Drähten), und dann
 - b. einem Elektrolyten aus Kalilaugengel, also eine Gelschicht.
 - d. Das Verfahren wurde nicht erwähnt.

3. Neuheit:

- 3.1. Der Verbund nach Anspruch 1 ist neu nach Artikel 33(1) und (2) PCT gegenüber D1, D2, D3 und D4, da keiner der Dokumente von einem Tubulären Verbund aus einem Geflecht aus Bündeln, Drähten und/oder Fasern spricht.
- 3.2. Der Gegenstand der abhängigen Ansprüche ist a fortiori auch neu.
- 3.3. Das Modul des Anspruchs 20, sowie der Reaktor des Anspruchs 26, und das Verfahren des Anspruchs 28 -zur kontinuierlichen Herstellung eines tubulären Verbunds- sind ebenfalls neu.

4. Erfinderische Tätigkeit:

- 4.1. Anspruch 1:
- a. Weder D1 noch D2 beschreiben oder erwähnen einen tubulären Verbund aus einem

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Geflecht, das sowohl als Träger als auch als Elektrode dient.
- b. In D3 wird ein fertiges Geflecht offenbart, das zu einem Zylinder gebogen wird, um einen tubulären Verbund herzustellen. Weder das Flechten noch die doppelte Rolle des sogewonnenen Verbundes werden erwähnt.
 - c. In D4 ist die Vorrichtung umgekehrt aufgebaut.
 - d. Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit u.a. darin gesehen werden, zum einen daß der Verbund nach Anspruch 1 einen wesentlichen geringeren Materialeinsatz -und somit auch einen geringeren Gewicht- als im Stand der Technik erfordert (D1, D2), zum anderen, das Herstellungsverfahren.
 - e. Keiner der Dokumente kann allein oder in Kombination mit einem Anderen zur Lösung der aufgestellten Aufgabe verwendet werden und zu den Merkmalen des Anspruchs 1 führen. Deshalb ist der Gegenstand des Anspruchs 1 als erfinderisch nach Artikel 33(1) und (3) PCT zu betrachten.

4.2. Ansprüche 20, 26 und 28:

Dem Gegenstand der Ansprüche liegt daher auch eine erfinderische Tätigkeit zugrunde.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

- 1. Der Tubuläre Verbund im Anspruch 1 ist eigentlich durch sein Verfahren definiert. Jedoch ist somit klar, daß der Verbund sowohl als Träger als auch als Elektrode dient.
- 2. Die Beschreibung ist den neuen Ansprüchen anzupassen (Seite 4, letzter Abschnitt, Seite 5, in der Mitte und die vorletzte Zeile, u.s.w.).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Gleiss & Große
Patentanwälte Rechtsanwälte
München Stuttgart

Ansprüche

1. Tubulärer Verbund (1) aus einem Geflecht (3) aus Bündeln und/oder Drähten oder Fasern eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials, wobei der tubuläre Verbund hergestellt wird durch Flechten der Bündel und/oder Drähte oder Fasern zu einem Schlauch aus einem Geflecht dieses Elektronen-leitenden Materials und anschließendes Aufbringen des Ionen-leitenden Materials auf die dem Lumen des Schlauches abgewandte Außenseite des Geflechts und gegebenenfalls Trocknen.
2. Tubulärer Verbund nach Anspruch 1, wobei dieser in seinem Lumen (19) einen oder mehr als einen parallel zur Längsrichtung des Verbundes ausgerichtete(n) Metalldraht (21) enthält.
3. Tubulärer Verbund nach Anspruch 2, wobei die mehr als ein Metalldrähte (21) in Form einer Litze vorliegen.
4. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der tubuläre Verbund (1) als Brennstoffzellenelement ausgeführt ist und sowohl zwischen dem Geflecht (3) aus Bündeln und/oder Drähten oder Fasern eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials als auch über der Schicht (5) des Ionen-leitenden Mate-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

rials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) angeordnet ist und wobei die nach außen orientierte Katalysatorschicht (9) von einem weiteren Geflecht (11) aus Bündeln und/oder Drähten oder Fasern eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist.

5. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die jeweils mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, gegebenenfalls zusammen mit Kohle, Russ oder Graphit enthält.

6. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) Hydrophobierungszusätze und/oder Protonenleitematerialzusätze umfasst.

7. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der tubuläre Verbund (1) als Ionentauschermembran ausgeführt ist.

8. Tubulärer Verbund nach Anspruch 7, wobei zwischen dem Geflecht (3) aus Bündeln und/oder Drähten oder Fasern eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials ein ionenleitfähiger oder neutraler Spacer (13) angeordnet ist.

9. Tubulärer Verbund nach Anspruch 8, wobei über der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials ein weiterer Spacer (15) angeordnet ist, der von einem weiteren Geflecht (17) aus Bündeln und/oder Drähten oder Fasern eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10. Tubulärer Verbund nach Anspruch 8 oder 9, wobei der Spacer (13,15) als ein Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern ausgeführt ist.

11. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Elektronen-leitende Material ein Elektronen-leitendes Stützgewebe, insbesondere eine Elektrode, ist.

12. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Bündel aus Kohlefasern aufgebaut sind, insbesondere mit einem Durchmesser des Bündels von 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise 0,2 bis 2 mm.

13. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Drähte aus Metall sind oder dieses im wesentlichen enthalten.

14. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metall ein korrosionsstabiles Metall oder eine korrosionsstabile Legierung ist.

15. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kohlefasern und/oder Drähte einen Durchmesser von 10 bis 300 µm aufweisen.

16. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der tubuläre Verbund ein Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,2 bis 3 mm ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

17. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material als Membran ausgeführt ist.

18. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material aus der Gruppe der sulfonierten aromatischen Polyetheretherketone, Nafion®, anderer anionischer Polyarylether und/oder anderer sulfonierter perfluorierter Polymere besteht.

19. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material ein Oxid, insbesondere ein Festoxid umfasst.

20. Modul (50) aus einem, vorzugsweise zylindrisch ausgeführten, Rahmen (52) und einer Vielzahl von in dem Rahmen (52) parallel und längs zu der Längsachse des Rahmens (52) angeordneten tubulären Verbünden (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 19.

21. Modul nach Anspruch 20, wobei das Geflecht in elektrisch leitendem Kontakt mit einer Elektronen-leitenden Vorrichtung steht.

22. Modul nach Anspruch 21, wobei das der Oberfläche des tubulären Verbundes (1) zugewandte Geflecht (11,17) in elektrisch leitendem Kontakt mit einem Außenanschluss (31) steht.

23. Modul nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei das dem Lumen (19) des tubulären Verbundes (1) zugewandte Geflecht (3) in elektrisch leitendem Kontakt mit einem oder mehreren Metalldrähten (21) steht.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

24. Modul nach einem der Ansprüche 20 bis 23, wobei in dem Rahmen (52) tubuläre Verbünde (81) enthalten sind, die elektrisch parallel geschaltet sind.

25. Modul nach einem der Ansprüche 20 bis 24, wobei die tubulären Verbünde (1) im Rahmen (52) in einer Matrix (54) angeordnet sind und die einzelnen Rahmen elektrisch in Reihe geschaltet sind.

26. Reaktor, enthaltend mindestens ein Modul nach einem der Ansprüche 20 bis 25 und ein Gehäuse.

27. Reaktor nach Anspruch 26, wobei dieser mindestens zwei Module enthält, die elektrisch untereinander in Serie oder parallel geschaltet sind.

28. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines tubulären Verbundes, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Bündel und/oder Drähte oder Fasern eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch aus einem Geflecht dieses Elektronenleitenden Materials geflochten werden und anschließend auf die dem Lumen des Schlauches abgewandte Außenseite des Geflechts ein Ionen-leitendes Material aufgebracht und gegebenenfalls getrocknet wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28 zur Herstellung eines als Brennstoffzellenelement ausgeführten tubulären Verbundes, wobei sowohl nach dem Flechten des Schlauches als auch nach dem Aufbringen des Ionenleitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht aufgebracht und gegebenenfalls getrocknet sowie anschließend auf die nach außen ori-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

enterte Katalysatorschicht ein weiteres Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten oder Fasern eines Elektronen-leitenden Materials aufgebracht wird, vorzugsweise durch Flechten von Kohlefaserbündeln und/oder Metalldrähten.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29 zur Herstellung eines als Ionentauschermembran ausgeführten tubulären Verbundes, wobei Bündel und/oder Drähte oder Fasern eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch aus einem Geflecht dieses Elektronen-leitenden Materials geflochten werden, anschließend ein Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern als Spacer, eine Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material und auf diese eine Schicht eines Ionen-leitenden Materials aufgebracht wird.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30, wobei die Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material eine PVA (Polyvinylalkohol)-Schicht ist.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 31, wobei auf die Schicht des Ionen-leitenden Materials ein weiteres Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern als Spacer und anschließend eine weitere Schicht eines Elektronen-leitenden Materials aufgebracht wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 32, wobei die Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material nach Herstellung des tubulären

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Verbundes oder nach dem Zusammenfügen der Einzelhohlfasern zu einem Modul ausgewaschen wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 7 : H01M 8/10, 8/12, 8/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/54358 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01916 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. März 2000 (04.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 09 930.8 6. März 1999 (06.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖFLER, Thomas [DE/DE]; Heerstrasse 101, D-70563 Stuttgart (DE). STROH, Norbert [DE/DE]; Ruhesteinweg 33, D-71106 Magstadt (DE). (74) Anwälte: SCHRELL, Andreas usw.; Maybachstrasse 6A, D-70469 Stuttgart (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: PRODUCTION OF TUBULAR FUEL CELLS, FUEL CELL MODULES, BASE ELEMENTS AND ION EXCHANGER MEMBRANES

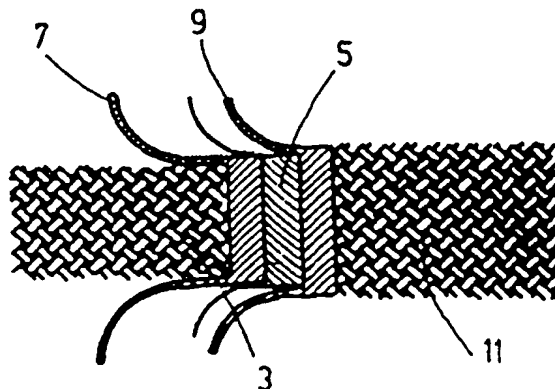
(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON TUBULÄREN BRENNSTOFFZELLEN, BRENNSTOFFZELLENMODULEN, GRUNDELEMENTEN UND IONENTAUSSCHERMEMBRANEN

(57) Abstract

The invention relates to a composite system consisting of an electrode (3) and a membrane (5) which can be used as a fuel cell element or as an ion exchanger membrane.

(57) Zusammenfassung

Ein tubuläres Verbundsystem aus einer Elektrode (3) und einer Membran (5), welches als Brennstoffzelelement oder Ionentauschermembran Einsatz finden kann.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TC	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Herstellung von tubulären Brennstoffzellen, Brennstoffzellenmodulen, Grundelementen und Ionentauschermembranen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen tubulären Verbund aus einem Elektronen-leitenden und einem Ionen-leitenden Material zur Herstellung von tubulären Brennstoffzellenelementen, Brennstoffzellenmodulen und Ionentauschermembranen sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Brennstoffzellen sind dadurch charakterisiert, dass sie unter Einsatz von im allgemeinen auch katalytisch wirkenden Elektroden chemische Energie von Brennstoffen wie Wasserstoff, Methan in Form von Erdgas und Biogas, Kohlenwasserstoffe oder Methanol direkt und effizient in elektrische Energie umwandeln können. Bei dieser Umwandlung werden keine Schadstoffe freigesetzt und, da keine mechanischen Bauteile vorhanden sind, weisen Brennstoffzellen eine geräuschlose, verschleiß- und wartungsarme Betriebsweise auf. Brennstoffzellen können in Kraftwerken, dezentralen Blockheizkraftwerken und in mobilen Anwendungen wie in Fahrzeugen zum Einsatz kommen. Brennstoffzellen werden je nach Art der Energieumsetzung in unterschiedliche Typen eingeteilt. Eine dieser Typen ist die PEM-Brennstoffzelle (Proton Exchange Membran), auch als Membran-Brennstoffzelle bekannt. Die bekannten PEM-

- 2 -

Brennstoffzellen weisen jeweils in Einheit mit einer Anode und einer Kathode eine Vielzahl von parallel zueinander angeordneten plattenförmigen Membranen und Elektroden auf. Die zum Betrieb dieser Brennstoffzelle notwendige Zufuhr von Sauerstoff und Wasserstoff beziehungsweise anderen Brenngasen erfolgt getrennt voneinander alternierend in die jeweils durch die Membranen voneinander abgetrennten Kompartimente einer solchen Zelle. Derartige Zellen weisen also unter anderem den Nachteil auf, dass die Zufuhr der Energieträger apparativ aufwendig ist. Weitere Nachteile dieser Zellen sind daran zu sehen, dass nur eine niedrige Packungsdichte erreicht werden kann und, bedingt durch Konzentrationsgradienten über der Anströmfläche, die Effizienz der Betriebsweise zu wünschen übrig lässt.

Aus der WO 97/47052 und der US 5,458,989 sind zylindrische PEM-Brennstoffzellen bekannt. Aufgrund der Struktur und Herstellungsweise dieser Brennstoffzellen sind jedoch ihrer Dimensionierung Grenzen gesetzt. Zudem weist deren Herstellung Nachteile insofern auf, als dass die für den Einbau und die Anordnung der Elektroden eingesetzten Wickeltechniken aufwendig sind. Aufgrund dieser Wickeltechniken ist eine Längenbegrenzung der Brennstoffzelle durch die für die Aufwicklung benötigten Kerne vorgegeben. Die Herstellung kann zudem nur diskontinuierlich erfolgen.

Elektrochemische Verfahren setzen in vielen Fällen Ionentauschermembranen ein. Ionenaustauschermembranen werden beispielsweise zur Stofftrennung ionogener Lösungen wie der Elektrolyse, der Membranelektrolyse und der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen eingesetzt, wobei die geladenen Teilchen aus einer wässrigen Lösung im elektrischen Feld durch die Ionentauschermembran transportiert werden. Derartige Verfahren lassen sich wirtschaftlich zur Wertstoffgewinnung, zum Beispiel Natronlauge oder Chlor, zur Abwasserbehandlung oder zum Recyclen von Prozesshilfsstoffen einsetzen.

Üblicherweise werden die Ionentauschermembranen dabei ähnlich wie in den vorstehend beschriebenen Brennstoffzellen in plattenförmiger Ausbildung parallel zueinander eingesetzt. Die durch den plattenweisen, parallelen Aufbau erfolgte Kompartimentierung bedingt eine eigene Zu- beziehungsweise Abfuhr für die einzelnen Kompartimente. Die komplizierte Strömungsführung und die entsprechend hohe Anzahl der zu installierenden Kreisläufe verursachen einen hohen apparativen Aufwand und sind wartungsintensiv. Zudem ist der Abstand von Elektrode zu Elektrode in einer Ionentauschermembranen aufweisenden herkömmlichen Zelle daher nach unten limitiert, dies bringt einen höheren elektrischen Widerstand und damit einen höheren Spannungsabfall mit sich.

Bei SOFC [solid oxide fuel cell; Festoxidbrennstoffzelle] mit planarer Ausführung ist die Gasver-

sorgung und Energieabfuhr auf Grund der Dichtungsproblematik nachteilig. Bei einer röhrenförmigen Ausführung der SOFC entstehen Probleme wegen der schlechten Leistungsdichte. Als nachteilig erweisen sich ebenso die hohe Betriebstemperatur, die hohe Wärmekapazität, die lange Aufheizzeit, Materialprobleme und der allgemein hohe Fertigungsaufwand.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, eine Vorrichtung bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile überwindet, insbesondere als Brennstoffzellenelement, Brennstoffzellenmodul, SOFC-Grundelement und/oder Ionentauschermembran so eingesetzt werden kann, dass eine effiziente Verfahrensführung mit möglichst geringem apparativen Aufwand erzielt werden kann. Der Erfindung liegt auch das Problem zugrunde, ein Verfahren zu der Herstellung der Vorrichtung bereitzustellen, das einfach, schnell und kontinuierlich durchzuführen ist und darüber hinaus die Herstellung bisher nicht zur Verfügung stehender Brennstoffzellenelemente und Ionentauschermembranen erlaubt.

Die Erfindung löst dieses technische Problem durch die Bereitstellung eines tubulären Verbundes aus einem tubulären Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht eines Ionen-leitenden Materials. Ein derartiger als Rohr oder Schlauch ausgeführter tubulärer Verbund definiert also einen durch das, innen liegende, Geflecht und die, nach

außen hin gewandte, Schicht zylindrisch umschlossenen Hohlraum oder Lumen mit zwei endständigen Öffnungen und trennt diesen Hohlraum von der Umgebung ab. Ein derartiger tubulärer Verbund kann in seiner Grundstruktur sowohl als wesentlicher Bestandteil einer PEM-Brennstoffzelle als auch als Bestandteil einer Ionentauschermembran sowie als Bestandteil eines Brennstoffzellenmoduls wie auch als Bestandteil eines tubularen SOFC-Grundelements eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen tubulären Verbünde, Grundelemente, Brennstoffzellenmodule und/oder Ionentauschermembranen können ebenso als wesentlicher Bestandteil einer Methanol- und/oder Methan-Brennstoffzelle, beispielsweise in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, eingesetzt werden. Die Verwendung eines Geflechts aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials vergrößert in vorteilhafter Weise die Elektrodenoberfläche des so hergestellten tubulären Verbundes, darüber hinaus erhöht sie vorteilhafterweise die mechanische Festigkeit und dient zur Stromabfuhr. Zudem wird die erforderliche Porosität für den Durchtritt der Edukte bereitgestellt. Die Herstellung eines solchen tubulären Verbundes kann kontinuierlich erfolgen, wobei sich auch sehr kleine Durchmesser des Verbundes mit kleinen Abständen zwischen verschiedenen Lagen des Elektronen-leitenden Materials realisieren lassen. Durch den tubulären beziehungsweise tubularen Aufbau des erfindungsgemäßen Verbundes ist es möglich, eine Vielzahl von mit ihren Längsachsen parallel zueinander angeordneten tubulären Verbünden in einem Mo-

dul zusammenzufassen, wobei auf engem Raum und mit kleinen Dimensionen ein effizienter Einsatz als PEM-Brennstoffzellenelement, Brennstoffzellenmodul, SOFC-Grundelement oder Ionentauschermembran möglich ist. Die bei der üblichen plattenweisen Anordnung der Membranen notwendige aufwendige Strömungsführung und komplizierte Kompartimentierung entfällt weitgehend.

Hierdurch werden gegenüber dem Stand der Technik weitere Verbesserungen erreicht, wie beispielsweise die Erhöhung der Leistungsdichte, die erleichterte Stoffzufuhr und Energieabfuhr, die niedrigeren Betriebstemperaturen durch den dünneren Elektrolyten, niedrigere Gehäusetemperaturen durch deaktivierte Enden, eine rationelle und kostengünstigere Fertigung sowie eine variable Strömungsführung im Außenraum.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem Elektronen-leitenden Material ein zur Leitung von Elektronen befähigtes Material, insbesondere eine Elektrode, die sowohl als Anode oder Kathode ausgeführt sein kann, verstanden. Das als Elektrode fungierende Elektronen-leitende Material ist erfindungsgemäß dadurch ausgezeichnet, dass es auch als Stützgewebe für den tubulären Verbund dient und, in besonders bevorzugter Ausführungsform, katalytische Aktivität aufweist. Das Elektronen-leitende Material ist als Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten ausgeführt. In bevorzugter Ausführungsform kann ein solches Geflecht acht bis acht-

undvierzig Bündel enthalten. Besteht das Geflecht erfindungsgemäß aus Einzelfasern, so ist es bevorzugt, bis zu 120 Einzelfasern vorzusehen. In besonders bevorzugter Weise weisen die Bündel einen Durchmesser von 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise 0,2 bis 2 mm, eine Flechtdicke von 0,02 bis 0,4 mm, insbesondere 0,02 bis 0,3 mm, bevorzugt 0,1 bis 0,2 mm und Steigungswinkel von 30° bis 60° auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Bündel aus einer Anzahl einzelner Kohlefasern aufgebaut. Die Anzahl der Kohlefasern pro Bündel beträgt vorzugsweise 50 bis 1000, insbesondere 100 bis 1000. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit können einzelne Bündel des Geflechts durch Metalldrahtbündel oder Metalldrähte ersetzt werden. Erfindungsgemäß ist es auch möglich, einzelne Kohlefasern eines Bündels durch Metalldrähte zu ersetzen.

Der Durchmesser der Kohlefasern beträgt in besonders bevorzugter Ausführungsform 7 bis 20 µm, bevorzugt 7 bis 12 µm.

In bevorzugter Weise beträgt der Innendurchmesser des tubulären Verbundes 0,2 bis 3 mm, insbesondere 0,2 bis 2 mm.

Die Erfindung sieht in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform also auch vor, dass das Geflecht neben den Kohlefaserbündeln zusätzlich Metalldrähte aufweist. Selbstverständlich kann auch vorgesehen

sein, dass das Geflecht überhaupt keine Kohlefaserbündel, sondern ausschließlich ein Metalldrahtgeflecht oder ein Geflecht aus Bündeln einer Anzahl von Metalldrähten darstellt.

Darüber hinaus können auch im Lumen des tubulären Verbundes in elektrisch-leitendem Kontakt zu dem dem Lumen zugewandten Geflecht Drähte eingebracht werden, die zur Stabilisierung und Stromabfuhr dienen. Bevorzugt wird dabei die Verwendung von Einzeldrähten, die dergestalt parallel gebündelt werden, dass zum Beispiel ein regelmäßiges Sechseck entsteht. In das Lumen des Geflechts kann aber auch ein Einzeldraht eingebracht werden, der auf seiner Außenseite in Längsrichtung so strukturiert ist, dass Längskanäle zur zum Geflecht hingewandten Seite entstehen, das heißt zwischen Verbundinnenseite und Metalldraht. Die Bildung von Längskanälen zwischen Innengeflecht und Lumendraht oder Lumendrähten kann auch durch Verwendung einer Litze erfolgen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Metalldrähte Edelmetalldrähte oder Drähte aus korrosionsfesten Metallen oder Legierungen, zum Beispiel Nickel-, Platin-, Palladium-, Gold- oder Silberdrähte oder Drähte aus rostfreiem Stahl. Der Durchmesser dieser Drähte beträgt in bevorzugter Ausführungsform von 10 bis 300 µm, bevorzugt 10 bis 150 oder 150 bis 250 µm. Selbstverständlich sind jedoch auch andere Metalle oder Metallegierungen erfindungsgemäß einsetzbar. Die

Erfindung umfasst auch den Einsatz von nur unter bestimmten Bedingungen elektrisch leitenden Materialien, wie Supra- oder Halbleitern, in dem oder als Geflecht des Elektronen-leitenden Materials.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter dem Ionen-leitenden Material ein Medium verstanden, das in der Lage ist, Ionen zu leiten, also ein elektrolytisches Material. Das erfindungsgemäß einsetzbare Ionen-leitende Material kann fest, zum Beispiel ein Festoxid, Metalloxid, eine Salzschnmelze etc., oder flüssig, zum Beispiel eine wässrige Salzlösung, sein. Das Ionen-leitende Material ist vorzugsweise als Membran, insbesondere technische, also synthetische Membran, ausgeführt, wobei, falls notwendig, das Ionen-leitende Material vernetzende Zusätze aufweist, und aus organischen, zum Beispiel Polysulfonen, Polyethersulfonen, Polyetherketonen, Polyetheretherketonen oder anderen aromatischen Polyarylethern oder anorganischen Materialien, zum Beispiel Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Kohlenstoffasern bestehen kann beziehungsweise diese unter gegebenenfalls erforderlichlichem Einsatz von Ionenleitern enthält. Die Membran weist in besonders bevorzugter Ausführungsform eine Dicke von 10 bis 150 µm auf. Erfindungsgemäß kann auch der Einsatz von Ampholyten oder Polyelektrolyten vorgesehen sein. Besonders bevorzugt umfasst die Erfindung den Einsatz eines Festoxides oder Polymers, insbesondere des Elektrolyten NAFION® oder anderer sulfonierter perfluorierter Polymere oder sulfonierte aromatische Polyetheretherketone oder anderer anionischer

Polyarylether auch in Form von Copolymeren oder Blends. Im Fall des Einsatzes eines Festelektrolyten muss für die Erzielung einer geeigneten Leitfähigkeit ein entsprechend hoher Wassergehalt vorgesehen sein. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verwendung einer Membran als Ionen-leitendem Material kann auch in Form von funktionell und/oder strukturell unterschiedliche Bereiche aufweisenden Membranen, zum Beispiel bipolaren Membranen erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung einen tubulären Verbund aus einem Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht eines Ionen-leitfähigen Materials, wobei der tubuläre Verbund als Brennstoffzellenelement ausgeführt ist und sowohl zwischen dem Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht eines Ionen-leitfähigen Materials als auch über der Schicht des Ionen-leitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht angeordnet ist und wobei die nach außen orientierte, also obere, Katalysatorschicht von einem weiteren Geflecht eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist. Die Katalysatorschicht dringt während des Herstellprozesses auch in das Geflecht und seine Zwischenräume ein, so dass sich ein inniger Verbund zwischen Geflecht und Katalysatorschicht ohne scharfe räumliche Trennung bildet. Ebenso kann das Geflecht sich zumin-

dest teilweise in eine darunter liegende Katalysatorschicht eindrücken.

Ein derartiger tubulärer Verbund kann selbstverständlich nicht nur als Brennstoffzellenelement, sondern auch als Sauerstoff-, Wasserstoff-, Kohlenmonoxid-, Methanol- oder Methan-Sensor eingesetzt werden.

Die mindestens eine Katalysatorschicht dient der Umwandlung der als Brennstoff oder zu messendem Stoff, zum Beispiel Wasserstoff, Sauerstoff, Methan, Methanol, Kohlenwasserstoffe oder Kohlenstoffmonoxid zugeführten Substanz in ein Ion. Auf diese Schicht oder diese Schichten kann erfindungsgemäß auch verzichtet werden, beispielsweise wenn katalytisch aktive Metalldrähte oder mit einer katalytisch aktiven Substanz beschichtete Kohlefasern oder Metalldrähte im Geflecht vorgesehen sind. Als derartige katalytisch aktive Substanz können ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, zum Beispiel Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium und Nickel oder Legierungen daraus eingesetzt werden, gegebenenfalls zusammen mit Kohlenstoff, zum Beispiel in Form von Graphit, insbesondere Graphitpulver, Russ oder Kohle, insbesondere Aktivkohle. Erfindungsgemäß kann auch vorgesehen sein, mehrere unterschiedliche Katalysatoren oder Katalysatorschichten in unmittelbarer räumlicher Nähe oder Einheit auszuführen.

Die Dicke einer Katalysatorschicht beträgt vorzugsweise von 1 bis 70 μm .

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein vorstehend erläutertes PEM-Brennstoffzellenelement, wobei die Katalysatorschicht ein Platin-Kohlenstoff- oder Palladium-Kohlenstoff-Gemisch enthält oder aus diesen besteht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Katalysatorschicht Hydrophobierungs- und/oder Protonenletermaterialzusätze auf, zum Beispiel Pulver aus aromatischem Polyetheretherketon, PTFE-Pulver, NAFION® oder Polyelektrolyte.

Ein derartiges Brennstoffzellenelement, zum Beispiel ein PEM- oder SOFC-Brennstoffzellenelement kann erfindungsgemäß einen Innendurchmesser von 200 bis 3000 μm , bevorzugt 200 bis 2000 μm aufweisen.

Eine Vielzahl erfindungsgemäßer Brennstoffzellenelemente können mit ihren Längsachsen parallel zueinander zu einem Modul zusammengefasst werden. Sie erlauben dann eine Strömungsführung der Edukte, zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff, in Form eines Kreuzstromes, Gegenstromes, Gleichstromes und Gemischtstromes wodurch Stofftransportwiderstände minimiert und Triebkräfte großgehalten werden, was bessere Wirkungsgrade zur Folge hat. Durch die hohe Packungsdichte kann gleichzeitig eine hohe Leistungsdichte erreicht werden. Zur Erzielung des ge-

forderten Stromes und der geforderten Spannung können die Brennstoffzellenelemente parallel oder in Serie verschaltet werden.

Die Stromabfuhr der Außenelektroden, das heißt des äußeren, also des zur Oberfläche gewandten, Geflechtes des tubularen Verbundes kann auch durch in Kontaktbringen mit einem Außenanschluss, insbesondere von korrosionsstabilen elektrisch leitenden Materialien wie Drähten, Gittern, Geweben oder fluidal durchströmbaren elektrisch leitenden Streifen oder Platten auf einzelne oder mit ihren Längsachsen parallel zueinander zu einer Ebene zusammengefassten Brennstoffzellenelementen erfolgen. Diese elektrisch leitenden Materialien können aus korrosionsstabilen Metallen oder Metalllegierungen aber auch aus Graphit, Kohlenstoff, oder anderen elektrisch leitfähigen und korrosionsstabilen Materialien bestehen. Diese Elektronen-leitenden Materialien können in ihrer Form der Form der tubulären Verbünde angepasst sein, so dass ein optimaler elektrischer Kontakt zwischen beiden gegeben ist. Zur elektrischen Trennung und Isolierung der Brennstoffzellenelementschichten können elektrisch nichtleitende Materialien wie zum Beispiel nichtleitende Kunststoffe und nichtleitende Keramiken in Form von zum Beispiel Drähten, Gittern, Geweben sowie gasdurchlässigen Streifen und Platten verwendet werden.

Die Erfindung ermöglicht also die Zufuhr von zum Beispiel molekularem Wasserstoff in und durch den

Hohlraum des tubulären Verbundes. Der molekulare Wasserstoff verlässt den Hohlraum des tubulären Verbundes, dringt durch das als Anode ausgeführte Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials hindurch, welches gleichsam als Poren-aufweisende Schicht wirkt, und wird dabei ebenso wie in der darüber angeordneten Katalysatorschicht zu einzelnen Wasserstoffatomen und letztendlich Protonen umgewandelt. Die Protonen wandern durch die über der Katalysatorschicht angeordnete Ionen-leitende Schicht, zum Beispiel die Membran, in die Richtung des als Kathode ausgeführten Geflechtes eines Elektronen-leitenden Materials. Zum Beispiel Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch wie Luft, welches sich außerhalb des tubulären Verbundes befindet und beispielsweise senkrecht, parallel oder entgegengesetzt zu dem Wasserstoffstrom einem Modul zugeführt wird, kommt mit dem außen liegenden Geflecht des Elektronen-leitenden Materials in Kontakt. Dort und an der nach innen unmittelbar folgenden Katalysatorschicht wird der molekulare Sauerstoff zu Sauerstoffatomen und Sauerstoffionen umgewandelt. Die sich im Bereich der innen liegenden Membran treffenden Protonen und Sauerstoffionen bilden Wasser, welches als Wasserdampf einerseits durch die Membran ins Lumen und andererseits durch die Katalysatorschicht und die Kathode in den Außenraum abgeführt wird. Gleichzeitig wird Elektrizität erzeugt.

Die Zufuhr des Brennstoffs kann auch über die Außenseite des tubulären Verbundes erfolgen, sodass

die Luft, der Sauerstoff oder ein anderes Oxidants über das Lumen zugeführt wird.

Die Erfindung sieht selbstverständlich auch vor, dass die Katalysatorschicht in das Geflecht des Elektronen-leitenden Materials integriert ist, das heißt, dass die Katalysatorschicht die einzelnen Bündel, Fasern und/oder Drähte des Geflechts aus dem Elektronen-leitenden Material teilweise oder vollständig bedeckt und/oder zwischen diesen Elementen angeordnet ist. Eine distinkte räumliche Trennung von Katalysatorschicht und Anode oder Kathode muss daher erfindungsgemäß nicht vorliegen.

Der tubuläre Verbund kann nicht nur als Brennstoffzellenelement, sondern auch als Elektrolyseur verwendet werden.

Die Erfindung betrifft auch einen tubulären Verbund aus einem Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht eines Ionen-leitfähigen Materials, wobei der tubuläre Verbund als Ionentauschermembran ausgeführt ist und vorzugsweise zwischen dem Geflecht des Elektronen-leitenden Materials und der Schicht eines Ionen-leitenden Materials ein Spacer angeordnet ist, der der Vergrößerung des durchströmbaren Volumens dient. Erfindungsgemäß kann vorgesehen sein, den Spacer als Geflecht aus Bündeln und/oder Fasern eines Ionen-leitenden oder neutralen das heißt elektrisch isolierenden Materials auszuführen. Der Spacer kann zum Beispiel aus

Polypropylen, Polyethylen, Ionentauschermaterial oder ähnlichem bestehen oder dieses enthalten. In bevorzugter Weise ist das als Spacer ausgeführte Geflecht gröber, das heißt es weist eine geringere Flechtdichte, zum Beispiel von 1 bis 20 % Deckung, und geringere Steigungswinkel, zum Beispiel von 10° bis 45° der Ionen-leitenden oder neutralen Fasern oder Bündel auf.

Das Ionen-leitende Material kann als Kationen-Austauscher oder Anionen-Austauscher ausgeführt sein. Selbstverständlich ist es auch möglich, mehrere Schichten eines oder verschiedener Ionen-leitender Materialien übereinander anzuordnen. Die Erfindung betrifft auch den Einsatz einer bipolaren Membran als Schicht eines Ionen-leitenden Materials.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann eine vorgenannte Ionentauschermembran vorgesehen sein, wobei diese über der Schicht eines Ionen-leitenden Materials einen weiteren Spacer sowie ein weiteres Geflecht eines Elektronen-leitenden Materials aufweist. Diese Schichtenfolge aus Spacer und Elektronen-leitendem Material kann als Gegenelektrode dienen. Auf die letztgenannte Anordnung aus Spacer und Elektronen-leitendem Material als Gegenelektrode kann dann verzichtet werden, wenn die Ionentauschermembranen in einem Modul mit Sammелеlektrode zusammengefasst sind.

Die Erfindung sieht also auch vor, dass eine erfindungsgemäße Ionentauschermembran zusammen mit einer Vielzahl weiterer derartiger Ionentauschermembranen zu einem Modul zusammengefasst sind. Ein derartiges Modul kann in bevorzugter Weise einen Rahmen sowie eine die mit ihren Längsachsen parallel zueinander angeordneten Ionentauschermembranen fixierende Matrix aufweisen. Ein derartiger Aufbau kann auch für den modulartigen Aufbau einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle vorgesehen sein.

Der Rahmen ist vorzugsweise aus Kunststoff oder korrosionsbeständigem Metall hergestellt. Erfindungsgemäß ist bevorzugt, die Matrix aus thermoplastischen, duroplastischen Polymeren oder Festoxiden herzustellen.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ein sogenanntes tubulares SOFC-Grundelement, das aus mehreren Schichten wie folgt aufgebaut ist: Als Basis für alle weiteren Schichten dient beispielsweise ein Metallgeflecht, welches vorteilhafterweise aus Nickel besteht. Das Metallgeflecht dient insbesondere der Verbesserung der mechanischen Stabilität und zur Stromabfuhr. Dieses Metallgeflecht wird von einem grobporösen Elektrodenmaterial umschlossen, bei dem die Anode beispielsweise aus Ni-YSZ (Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid)-Cermet und die Kathode aus Strontium-dotiertem Lanthanmanganat bestehen kann. Das grobporöse Elektrodenmaterial ist in einer feinporösen Elektroden/Katalysatorschicht eingebettet, das

grobporöse Elektrodenmaterial wird also von der feinporösen Elektroden/Katalysatorschicht umschlossen. Auf die Elektroden/Katalysatorschicht wird eine Elektrolytschicht aufgebracht, die beispielsweise aus Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) besteht. Auf die so erhaltene Elektrolytschicht wird wiederum eine feinporöse Elektroden/Katalysatorschicht aufgebracht. Die so gewonnene Schichtung wird von einem Metallgeflecht, beispielsweise aus Nickel, kombiniert mit grobporösem Elektrodenmaterial, beispielsweise aus Ni-YSZ-Cermet für die Anode und Strontium-dotiertem Lanthanmanganat für die Kathode, umschlossen. Das Aufbringen des Metallgeflechtes kombiniert mit dem grobporösen Elektrodenmaterial auf der feinporösen Elektroden/Katalysatorschicht erfolgt mit Vorteil in einem kombinierten Prozessschritt. Der so gewonnene kontinuierliche Schichtaufbau wird von mindestens einem Ende - das heißt Außen- und Innenelektrode - über zum Beispiel gelötete oder kaltverschweißte, einseitig elektrisch leitende Endhülsen konfektioniert. Der tubulare Aufbau erlaubt vorteilhafterweise einen kontinuierlichen Schichtaufbau mit integrierten Sinterschritten, die vorzugsweise mit einem Plasmaspritzverfahren kombiniert werden können. Mit Vorteil erlaubt eine dünne Elektrolytschicht von 30-800 μm , vorzugsweise 20 bis 200 μm , bevorzugt 30 bis 80 μm , insbesondere 30 bis 50 μm eine Betriebstemperatur von 600 bis 1000°C, bevorzugt 700 bis 850°C. Der Außendurchmesser des in einem kontinuierlichen Herstellprozess gewonne-

nen Geflechtes beträgt 0,25-10 mm, bevorzugt 0,8 bis 1,5 mm.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eine Modulgestaltung, bei der die Materialien ihrem Wärmeausdehnungskoeffizienten angepasst sind. Vorteilhafterweise werden durch die im Folgenden dargestellten konstruktiven Maßnahmen temperaturbedingte, übermäßige Materialspannungen vermieden, wie beispielsweise durch die Deaktivierung der Enden zur Absenkung der Randtemperatur. Durch diese konstruktive Maßnahme entstehen vorteilhafterweise weniger oder keine Dichtungsprobleme durch Wärmedehnungsunterschiede zwischen Brennstoffzelle und Gehäuse. Eine weitere zweckmäßige konstruktive Maßnahme ist beispielsweise die Haarnadel-/Schlaufenform oder Krümmung der tubularen Grundelemente im Modul oder die einseitig gleitbare Pottung. Eine weitere vorteilhafte konstruktive Maßnahme ist aber auch ein keramisches Gehäuse mit angepasster Wärmeausdehnung. Das keramische Gehäuse kann vorteilhafterweise zur Erleichterung des Anschlusses der Arbeitsmedien und der Stromabfuhr in einem Metallgehäuse eingebettet sein. Eine temperaturbedingte, übermäßige Materialspannung kann jedoch vorteilhafterweise auch mit einem Glaslot vermieden werden, das sich während des Betriebszustandes nahe am Schmelzpunkt befindet. Eine weitere Möglichkeit ist beispielsweise die Verwendung eines elektrisch isolierten elastischen Metallringes als Dichtung zwischen Gehäuse und Kapillarpackung, wie sie beispielsweise in der Metallkeramik im Dental-

bereich zum Einsatz kommt. Mit Vorteil kann das Brennstoffzellenmodul so gebaut werden, dass der Betrieb im Kreuz-, Gleich-, und/oder Gegenstrom möglich ist.

Vorzugsweise kann das Brennstoffzellenmodul wie auch das Grundelement zur Energieerzeugung oder Traktion beispielsweise als Antrieb von zum Beispiel Kraftfahrzeugen, Lastkraftwagen, Omnibussen und Flugobjekten eingesetzt werden.

Das tubulare Grundelement und das Brennstoffzellenmodul ermöglichen vorteilhafterweise eine einfach zu fertigende, aufgrund der Materialeinsparung schnell aufheizbare und damit schnell betriebsbereite tubulare Festoxidbrennstoffzelle. Durch die tubulare Ausführung ist mit Vorteil eine Einbettung in einem Gehäuse möglich, die beispielsweise im Vergleich zur bekannten Flachzellenausführung eine deutlich leichtere Gaszufuhr und Energieableitung ermöglicht. Die dünnere Elektrolytschicht erlaubt den Betrieb bei 600 bis 1000°C, bevorzugt von 700 bis 850°C. Durch die Ausführung der Einzelelemente in tubularer Geometrie und im Millimetermaßstab von 0,25 bis 10 mm, bevorzugt von 0,8 bis 1,5 mm, ist vorteilhafterweise eine hohe Leistungsdichte des Brennstoffzellenmoduls möglich.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen tubulären Verbundes, wobei sich das Verfahren durch seine kontinuierliche Durchführbarkeit auszeichnet. Gemäß des

erfindungsgemäßen Verfahrens werden, beispielsweise mittels einer herkömmlichen Flechtmaschine, in einem ersten Verfahrensschritt Bündel aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch geflochten. Das Elektronen-leitende Material der Erfindung, welches vorzugsweise als Geflecht aus Bündeln von Kohlefasern und/oder Metalldrähten ausgeführt ist, wird entsprechend des jeweiligen Einsatzzweckes des tubulären Verbundes so geflochten, dass die zu transportierenden Stoffe wie Wasserstoff, Sauerstoff, Ionen und Flüssigkeiten das Geflecht passieren können, das heißt das Geflecht weist Porosität auf. Gleichzeitig ist das Geflecht so ausgeführt, dass es als Stützgewebe für den tubulären Schlauch dient und diesem die erforderliche Flexibilität und Festigkeit bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit verleiht. Die Flechtdichte und der Steigungswinkel der einzelnen geflochtenen Bündel werden dem erwünschten Durchmesser des Schlauchs angepasst. Sofern der Schlauch im wesentlichen aus Kohlefaserbündeln hergestellt werden soll, kann zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit die Zugabe von Metalldrahtbündeln vorgesehen werden. Mit Vorteil kann sich zusätzlich eine Vielzahl Metalldrähte auch im Lumen des Geflechtes befinden. Anstatt eines Metalldrahtbündels kann vorteilhafterweise auch ein auf seiner Außenseite sternförmig strukturierter Einzeldraht eingesetzt werden. Die Verschaltung erfolgt in Parallel- und/oder Serienschaltung. Der geflochtene Schlauch wird anschließend in einem zweiten Verfahrensschritt auf seiner Außenseite,

also der dem Schlauchhohlraum abgewandten Seite, beispielsweise mittels Gießdüsen oder Spritzdüsen mit einer Ionen-leitenden Schicht überzogen. Diese bildet vorzugsweise, nach gegebenenfalls erfolgnder Trocknung, eine Ionen-leitende, insbesondere Ionen-selektive Membran.

Zur Herstellung eines PEM-Brennstoffzellenelementes wird unmittelbar im Anschluss an das Flechten des Schlauches eine Katalysatorschicht, vorzugsweise inklusive Hydrophobisierungs- und/oder Protonenleitermaterialzusätzen, auf das Geflecht aufgebracht, wobei dies in bevorzugter Weise in Form einer Paste über eine Durchlaufdüse geschieht. Das Aufbringen dieser Schicht eliminiert die Unebenheiten der Flechtungen, so dass eine glatte Oberfläche erzeugt wird, die eine hervorragende Voraussetzung für das Aufbringen der im Anschluss aufgetragenen Ionen-leitenden Schicht darstellt. Erfindungsgemäß kann auch vorgesehen sein, auf das Geflecht zur Eliminierung der Unebenheiten eine Ausgleichsschicht aufzubringen. Diese Ausgleichsschicht kann zur Einsparung von Katalysatormaterial Kohle, insbesondere Aktivkohle, Graphit, insbesondere Graphitpulver, Russ oder Gemische davon enthalten, vorzugsweise zusammen mit Bindemitteln, zum Beispiel Polymeren. Auf diese Ausgleichsschicht wird dann die Katalysatorschicht aufgebracht. Das Aufbringen der Schicht eines Ionen-leitenden Materials geschieht wie oben dargestellt, wobei Schichtstärken von 10 bis 150 µm bevorzugt werden. Nach einer gegebenenfalls notwendigen Trocknung wird wie vorstehend beschrieben ei-

ne weitere Katalysatorschicht aufgetragen. Auf diese Katalysatorschicht kann vorzugsweise eine weitere, wie vorstehend beschriebene, Ausgleichsschicht aufgebracht werden. Anschließend wird um diesen Verbund ein außen liegendes Geflecht eines Elektronen-leitenden Materials aus Bündeln und/oder Drähten geflochten. Die eingesetzten Geflechte weisen eine Flechtdichte von 50 bis 97 %, bevorzugt 50 bis 90 % auf, bestehen aus Einzelsträngen mit 50 bis 1000, bevorzugt 100 bis 1000 Filamenten, wobei jedes Filament einen Durchmesser zwischen 7 bis 20 μm , bevorzugt 7 bis 12 μm aufweisen kann und aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten bestehen kann. Gegebenenfalls können auch Einzelstränge eingesetzt werden, die nicht aus Filamenten, sondern aus Voll- oder Hohlfasern bestehen. Der Flechtwinkel liegt zwischen 30° und 60°.

Die Herstellung der SOFC-Brennstoffzellenelemente erfolgt wie vorstehend für die PEM-Brennstoffzellenelemente erläutert, mit der Ausnahme, dass keine Hydrophobierungszusätze verwendet werden und im Anschluss an die Trocknung ein Sintervorgang unter üblichen Bedingungen stattfindet.

Zur Herstellung einer Ionentauschermembran wird, beispielsweise mittels einer herkömmlichen Flechtmaschine, ein Schlauch aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials, zum Beispiel Kohlefasern oder Metalldrähte, geflochten. Dieses Geflecht weist eine gröbere Struktur als das Geflecht für ein Brennstoffzellenelement auf, wobei

eine Flechtdichte von 5 bis 60% und ein Flechtwinkel von 10 bis 45° bevorzugt werden. Die Geflechte bestehen aus Einzelsträngen mit 50 bis 1000, bevorzugt 100 bis 1000 Filamenten, wobei jedes Filament einen Durchmesser von 7 bis 20 µm, bevorzugt 7 bis 12 µm aufweisen kann und aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten bestehen kann. Gegebenenfalls können auch Einzelstränge eingesetzt werden, die nicht aus Filamenten, sondern aus Voll- oder Hohlfasern bestehen.

Über dieses als Elektrode fungierende Geflecht wird zur Vergrößerung des durchströmbaren Volumens ein weiteres grobes Geflecht als Spacer aus elektrisch isolierendem oder Ionen-leitendem Material aufgebracht, wobei eine Flechtdichte von 1 bis 20 % Deckung und Steigungswinkel von 10° bis 45° vorgezogen werden. Die Durchmesser der Einzelfasern des Spacer-Geflechtes liegen vorzugsweise bei 50 bis 300 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm. Vor dem Auftragen der Ionen-leitenden Schicht wird als Grundlage für dieses Aufbringen eine temporär vorhandene Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material, wie PVA (Polyvinylalkohol), aufgebracht.

Diese temporär vorhandene Zwischenschicht stellt die Basis für die vorzugsweise dünnschichtige Ionentauschermembran dar, die durch Applizieren einer Lösung oder durch Sprühen aufgebracht wird. Sofern das Aufbringen einer Gegenelektrode notwendig ist, wird anschließend ein weiterer Spacer aus Ionen-leitendem oder neutralem das heißt elektrisch iso-

lierendem Material um die Schicht des Ionenleitenden Materials geflochten, gefolgt von dem Flechten eines Geflechts aus einem Elektronenleitenden Material, welches als Außenelektrode dient. Nach Fertigstellung des Verbundes wird die Zwischenschicht ausgewaschen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Figuren und dazugehöriger Beispiele näher erläutert.

Die Figuren zeigen:

- Figur 1 einen Querschnitt durch einen als Brennstoffzellenelement ausgeführten tubulären Verbund,
- Figur 2 einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran ohne Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund,
- Figur 3 einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran mit Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund,
- Figur 4 einen Querschnitt durch ein Modul, umfassend eine Vielzahl tubulärer Verbünde,
- Figur 5 eine perspektivische Seitenansicht eines Moduls der vorliegenden Erfindung,

- Figur 6 eine teilweise geschnittene Draufsicht auf ein erfindungsgemäßes Brennstoffzelelement,
- Figur 7 einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund, wobei im Lumen ein Metalldraht mit Fortsätzen eingebracht ist,
- Figur 8 einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund, wobei die im Lumen vorhandenen Metalldrähte als Litze ausgebildet sind,
- Figur 9 einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund, wobei im Lumen Metalldrähte, die eine Litze bilden, eingebracht sind,
- Figur 10 eine perspektivische Seitenansicht eines Modul aus tubulären Verbünden mit einem Gitter aus elektrisch leitendem Material als Außenanschluss zur Stromabfuhr der Außenelektroden, wobei die einzelnen tubulären Verbünde parallel geschaltet sind,
- Figur 11 eine perspektivische Seitenansicht einer Verschaltung zweier Module in Serienschaltung, wobei jedes Modul aus einem Rahmen und einer Vielzahl von parallel geschalteten und parallel angeordneten tubulären Verbünden besteht, wobei die tubulären Verbünde innerhalb eines Moduls

selbstverständlich anstatt parallel auch in Serie geschaltet sein können,

Figur 12 eine perspektivische Seitenansicht einer Serienschaltung zweier tubulärer Verbünde und

Figur 13 eine perspektivische Seitenansicht einer Parallelschaltung zweier tubulärer Verbünde.

Figur 1 zeigt einen Querschnitt durch einen als Brennstoffzellenelement ausgeführten tubulären Verbund 1. Der tubuläre Verbund besteht aus einem Geflecht 3 aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Katalysatorschicht 7 über die eine Schicht 5 eines Ionen-leitenden Materials aufgebracht ist. Auf der Schicht 5 ist eine Katalysatorschicht 9 angeordnet. Die Katalysatorschicht 9 wird von einem Geflecht 11 umschlossen, wobei das Geflecht 11 aus Bündeln oder Metalldrähten eines Elektronen-leitenden Materials besteht.

Figur 2 zeigt einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran ohne Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund 1. Der tubuläre Verbund 1 besteht aus drei verschiedenen Schichten, die direkt aufeinander folgend angeordnet sind. Wie im Ausführungsbeispiel der Figur 1 ist im Kern das Geflecht 3 angeordnet. Das Geflecht 3 wird von einem neutra-

len Spacer 13 umschlossen. Der Spacer 13 wird von der Ionen-leitenden Schicht 5 überdeckt.

Figur 3 zeigt einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran mit Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund 1, der die gleiche Anzahl Schichten wie das Ausführungsbeispiel gemäß Figur 1 aufweist. Das Geflecht 3 bildet die zum Zentrum des tubulären Verbundes angeordnete Schicht, auf die der neutrale Spacer 13 aufgebracht ist. Der Spacer 13 ist von einer Ionen-leitenden Schicht 5 und darüber dem Spacer 15 überdeckt. Den äußeren Abschluss bildet ein Elektronen-leitendes Geflecht 17.

Figur 4 zeigt einen Querschnitt durch ein Modul 50, das aus einer Vielzahl tubulärer Verbünde 1 und einem zylindrischem Rahmen 52 aufgebaut ist. Der Rahmen 52 umschließt die Vielzahl der tubulären Verbünde 1 so, dass sie innerhalb des zylindrischem Rahmens 52 eine weitestgehend geordnete Struktur aufweisen.

Figur 5 zeigt eine perspektivische Seitenansicht des Moduls 50 gemäß Figur 4, das aus einer Vielzahl tubulärer Verbünde 1 und einem Rahmen 52 aufgebaut ist.

Figur 6 zeigt eine teilweise geschnittene Draufsicht auf das erfindungsgemäße Brennstoffzellenelement nach Figur 1. Der tubuläre Verbund besteht aus dem Geflecht 3 des Elektronen-leitenden Materials und der darüber angeordneten Katalysatorschicht 7,

die von der Schicht 5 eines Ionen-leitenden Materials umschlossen ist. Die Schicht 5 ist von der Katalysatorschicht 9 überdeckt. Das äußere Geflecht 11 umschließt die Katalysatorschicht 9.

Figur 7 zeigt einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund 1, wobei im Lumen 19 ein Metalldraht 21 mit Fortsätzen 23 eingebracht ist. Die Fortsätze 23 sind so angeordnet, dass sie mit dem Geflecht 3 in Kontakt stehen. Das Geflecht 3 ist von einer zusammengesetzten Katalysatorschicht 77 überdeckt, die auch andere Schichten wie Ausgleichsschichten umfasst. Den äußeren Abschluss des tubulären Verbundes 1 bildet wiederum ein Geflecht 11. Das Lumen 19 ist so ausgebildet, dass gasförmige und/oder flüssige Brennstoffe hindurch geführt werden können.

Figur 8 zeigt einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund 1, wobei die Metalldrähte 21 strukturiert als Litze ausgebildet sind und in Gruppen 25 vorliegen.

Figur 9 zeigt einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund 1, der im wesentlichen wie im Ausführungsbeispiel gemäß Figur 7 ausgebildet ist, wobei im Lumen 19 des tubulären Verbundes 1 Metalldrähte 21, die Litzen bilden, eingebracht sind. Die im Lumen 19 eingebrachten Metalldrähte 21 dienen zur Stabilisierung und Stromabfuhr. Die sieben Metalldrähte 21 sind dergestalt gebündelt, dass ein regelmäßiges Sechseck entsteht.

Figur 10 zeigt eine perspektivische Seitenansicht eines Moduls 50 aus tubulären Verbünden 1 mit einem als Elektronen-leitenden Gitter 31 ausgeführten Außenanschluss zur Stromabfuhr der Außenelektroden, wobei die einzelnen tubulären Verbünde 1 parallel geschaltet sind. In Richtung des Pfeils 27 wird Luft in das Modul 50 geführt, in Richtung des Pfeil 29 gelangt Brenngas in das Modul 50. Durch den tubulären Aufbau des Verbundes 1 ist es möglich, eine Vielzahl von mit ihren Längsachsen parallel zueinander angeordneten tubulären Verbünden 1 in einem Modul 50 zusammenzufassen, wobei auf engem Raum und mit kleinen Dimensionen ein effizienter Einsatz als PEM-Brennstoffzellenelement, Brennstoffzellenmodul, SOFC-Grundelement oder Ionentauschermembran möglich ist.

Figur 11 zeigt eine perspektivische Seitenansicht einer Verschaltung zweier Module in Serienschaltung, die im wesentlichen dem Aufbau gemäß Figur 10 entspricht. Unterschiedlich ist jedoch, dass das Modul 50 mit einem zweiten Modul 50 in Serie geschaltet ist.

Figur 12 zeigt eine perspektivische Seitenansicht einer Serienschaltung zweier tubulärer Verbünde 1. Die Serienschaltung dient der Erzielung der geforderten Spannung.

Figur 13 zeigt eine perspektivische Seitenansicht einer Parallelschaltung zweier tubulärer Verbünde 1.

Beispiel 1: Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle

Mit einer Flechtmaschine wird die rohrförmige Innenelektrode (bestehend aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten) erzeugt. Dieses tubuläre Geflecht läuft zur Zentrierung auf einem Dorn bis zur Auftragsdüse für die Katalysatorbeschichtung. Dabei bestimmt der Düsendurchmesser die Dicke der Katalysatorschicht. Nach einer kurzen Trockenstrecke durch zum Beispiel Keramikheizkörper durchläuft das beschichtete Geflecht eine Ringspaltdüse, über die die ionenleitfähige Membran in Form einer Polymerlösung oder alternativ in Form eines Festoxides aufgetragen wird. Diesem Schritt schließt sich eine längere Trockenstrecke zur Austreibung des Lösungsmittels an. Nachfolgend wird die zweite Katalysatorschicht mit einer Auftragsdüse aufgebracht. Danach wird die Außenelektrode um die noch pastöse Katalysatorschicht geflochten. Die pastöse Konsistenz der Katalysatorschicht ermöglicht ein Eindringen der Geflechtstränge und damit einen innigen Verbund zwischen Katalysator und Elektrode. Zum Schluss durchläuft die Hohlfaser eine Endtrocknungsstrecke.

Beispiel 2: Einsatz einer PEM-Brennstoffzelle

Die PEM-Brennstoffzelle kann in Blockheizkraftwerken, Kraftfahrzeugen, Flugobjekten, Kleingeräten und privaten Haushalten zur Stromerzeugung eingesetzt werden.

Beispiel 3: Herstellung einer Ionentauschermembran

Mit einer Flechtmaschine wird die rohrförmige Innenelektrode (bestehend aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten) erzeugt. Dieses tubuläre Geflecht läuft zur Zentrierung auf einem Dorn in eine zweite Flechtmaschine, auf der das gröbere Spacergeflecht aufgebracht wird. Es schließt sich das Aufbringen der auswaschbaren Zwischenschicht (zum Beispiel Polyvinylalkohol) an. Nach einer optionalen Trocknungsstrecke, wobei die gezielte Schrumpfung zur Oberflächenvergrößerung genutzt werden kann, wird die Ionentauschermembran in Form einer Polymerlösung oder eines Festoxid-Aerosols mit einer Düse aufgebracht und anschließend in einer Trocknungsstrecke das Lösungsmittel ausgetrieben. Soll die Ionentauschermembran eine bipolare Membran sein, folgt der ersten Membranbeschichtung eine weitere Beschichtung in Form einer Polymerlösung, wobei dieses Polymer oder das Festoxid die entgegengesetzte Ladung wie die erste Membranschicht aufweist. Das Lösungsmittel wird in einer zusätzlichen Trocknungsstrecke ausgetrieben.

Im nächsten Verfahrensschritt wird das grobe Spacergeflecht und die Außenelektrode in Form von Kohlefasern und/oder Metalldrähten um die Hohlfaser

geflochten. Wird die tubuläre Ionentauschermembran in einem Modul mit Sammelelektrode eingesetzt, entfallen die beiden letzten Flechtschritte. Die lösliche Zwischenschicht im Spacer zwischen Innenelektrode und Ionentauschermembran wird vor der Modulherstellung oder vor der Inbetriebnahme der tubularen Ionentauschermembran herausgewaschen.

Beispiel 4: Einsatz einer Ionentauschermembran

Die Ionentauschermembran kann zum Beispiel zur Entsalzung von Prozeß- und Abwässern eingesetzt werden. Beim Einsatz von bipolaren Ionentauschermembranen ist auch die Erzeugung von Laugen und Säuren aus den entsprechenden Salzen möglich, beispielsweise die Gewinnung von Milchsäuren und Calciumhydroxid aus Lactat.

Ansprüche

1. Tubulärer Verbund (1) aus einem Geflecht (3) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials.
2. Tubulärer Verbund nach Anspruch 1, wobei dieser in seinem Lumen (19) mindestens einen parallel zur Längsrichtung des Verbundes ausgerichteten Metall-draht (21) enthält.
3. Tubulärer Verbund nach Anspruch 2, wobei die Metalldrähte (21) in Form einer Litze vorliegen.
4. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der tubuläre Verbund (1) als Brennstoff-zellenelement ausgeführt ist und sowohl zwischen dem Geflecht (3) aus Bündeln oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials als auch über der Schicht (5) des Ionen-leitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) angeordnet ist und wobei die nach außen orientierte Katalysatorschicht (9) von einem weiteren Geflechts (11) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist.

5. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die jeweils mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, gegebenenfalls zusammen mit Kohle, Russ oder Graphit enthält.

6. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) Hydrophobierungszusätze und/oder Protonenleitermaterialzusätze umfaßt.

7. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der tubuläre Verbund (1) als Ionentauschermembran ausgeführt ist.

8. Tubulärer Verbund nach Anspruch 7, wobei zwischen dem Geflecht (3) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials ein ionenleitfähiger oder neutraler Spacer (13) angeordnet ist.

9. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei über der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials ein weiterer Spacer (15) angeordnet ist, der von einem weiteren Geflecht (17) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist.

10. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei der Spacer (13,15) ein Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern umfaßt.

11. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Elektronen-leitende Material ein Elektronen-leitendes Stützgewebe, insbesondere eine Elektrode, ist.

12. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Bündel aus Kohlefasern aufgebaut sind, insbesondere mit einem Durchmesser des Bündels von 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise 0,2 bis 2 mm.

13. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Drähte aus Metall sind oder dieses im wesentlichen enthalten.

14. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metall ein korrosionsstabiles Metall oder eine korrosionsstabile Legierung ist.

15. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kohlefasern und/oder Drähte einen Durchmesser von 10 bis 300 μm aufweisen.

16. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der tubuläre Verbund ein Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,2 bis 3 mm ist.

17. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material als Membran ausgeführt ist.

18. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material aus der Gruppe der sulfonierten aromatischen Polyether-

etherketone, Nafion®, anderer anionischer Polyarylether und/oder anderer sulfonierter perfluorierter Polymere besteht.

19. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material ein Oxid, insbesondere ein Festoxid umfasst.

20. Modul (50) aus einem, vorzugsweise zylindrisch ausgeführten, Rahmen (52) und einer Vielzahl von in dem Rahmen (52) parallel und längs zu der Längsachse des Rahmens (52) angeordneten tubulären Verbünden (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 19.

21. Modul nach Anspruch 20, wobei das Geflecht in elektrisch leitendem Kontakt mit einer Elektronen-leitenden Vorrichtung steht.

22. Modul nach Anspruch 21, wobei das der Oberfläche des tubulären Verbundes (1) zugewandte Geflecht (11,17) in elektrisch leitendem Kontakt mit einem Außenanschluss (31) steht.

23. Modul nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei das dem Lumen (19) des tubulären Verbundes (1) zugewandte Geflecht (3) in elektrisch leitendem Kontakt mit dem mindestens einen Metalldraht (21) steht.

24. Modul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in dem Rahmen (52) tubuläre Verbünde (81) enthalten sind, die elektrisch parallel geschaltet sind.

25. Modul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die tubulären Verbünde (1) im Rahmen (52) in einer Matrix (54) angeordnet sind und die einzelnen Rahmen elektrisch in Reihe geschaltet sind

26. Reaktor, enthaltend mindestens ein Modul nach einem der Ansprüche 20 bis 25 und ein Gehäuse.

27. Reaktor nach Anspruch 26, wobei dieses mindestens zwei Module enthält, die elektrisch untereinander in Serie oder parallel geschaltet sind.

28. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines tubulären Verbundes, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Bündel und/oder Drähte eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch aus einem Geflecht dieses Elektronen-leitenden Materials geflochten werden und anschließend auf die dem Lumen des Schlauches abgewandte Außenseite des Geflechts ein Ionen-leitendes Materials aufgebracht und gegebenenfalls getrocknet wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28 zur Herstellung eines als Brennstoffzellenelement ausgeführten tubulären Verbundes, wobei sowohl nach dem Flechten des Schlauches als auch nach dem Aufbringen des Ionen-leitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht aufgebracht und gegebenenfalls getrocknet sowie anschließend auf die nach außen orientierte Katalysatorschicht ein weiteres Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials aufgebracht wird, vorzugsweise

durch Flechten von Kohlefaserbündeln und/oder Metalldrähten.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29 zur Herstellung eines als Ionentauschermembran ausgeführten tubulären Verbundes, wobei Bündel und/oder Drähte eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch aus einem Geflecht dieses Elektronen-leitenden Materials geflochten werden, anschließend ein Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern als Spacer, eine Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material und auf diese eine Schicht eines Ionen-leitenden Materials aufgebracht wird.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30, wobei die Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material eine PVA(Polyvinylalkohol)-Schicht ist.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 31, wobei auf die Schicht des Ionen-leitenden Materials ein weiteres Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern als Spacer und anschließend eine weitere Schicht eines Elektronen-leitenden Materials aufgebracht wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 32, wobei die Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material nach Herstellung des tubulären Verbundes oder nach dem Zusammenfügen der Einzelhohlfasern zu einem Modul ausgewaschen wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1 / 4

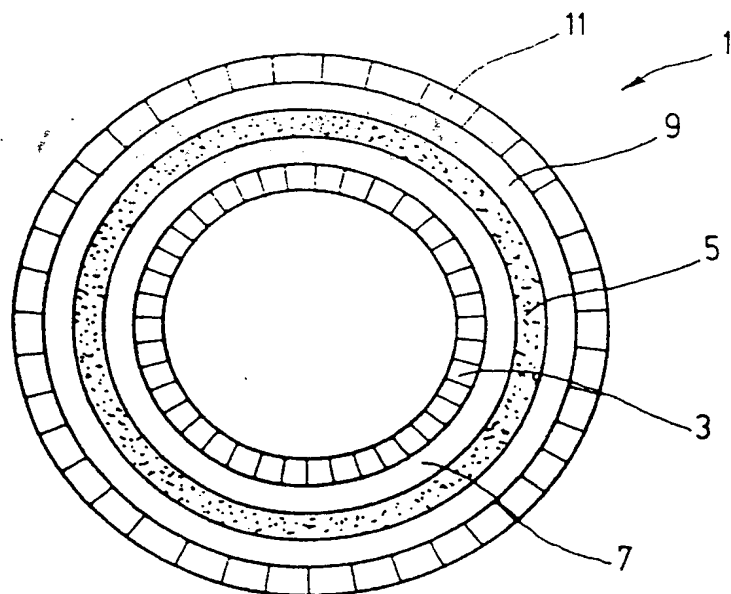


Fig.1

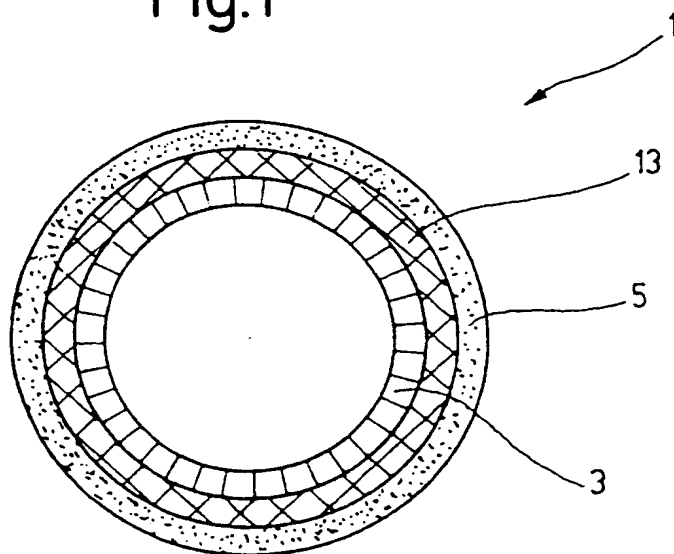


Fig.2

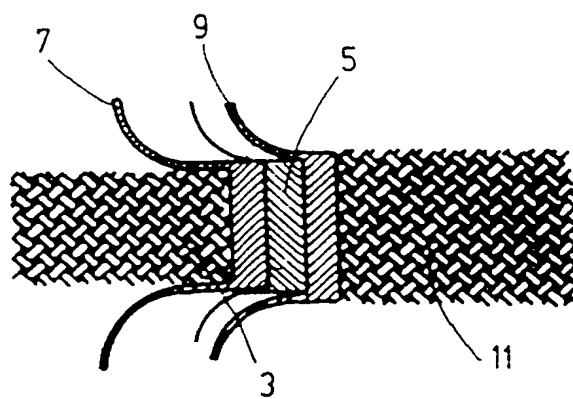


Fig.6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 4

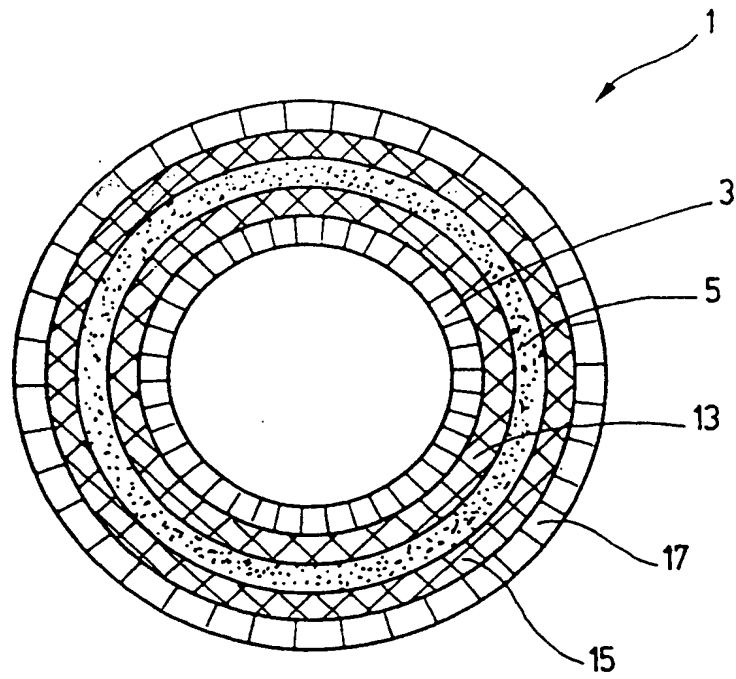


Fig. 3

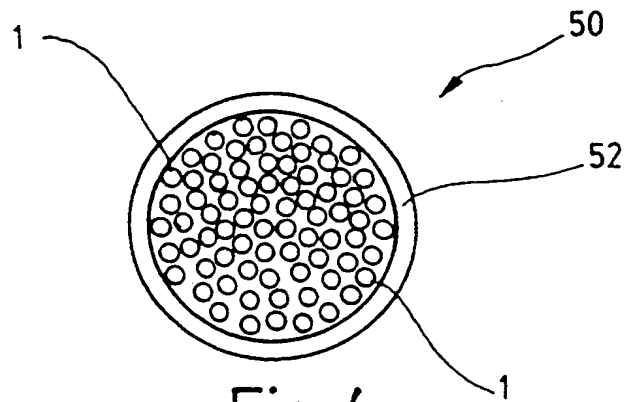


Fig. 4

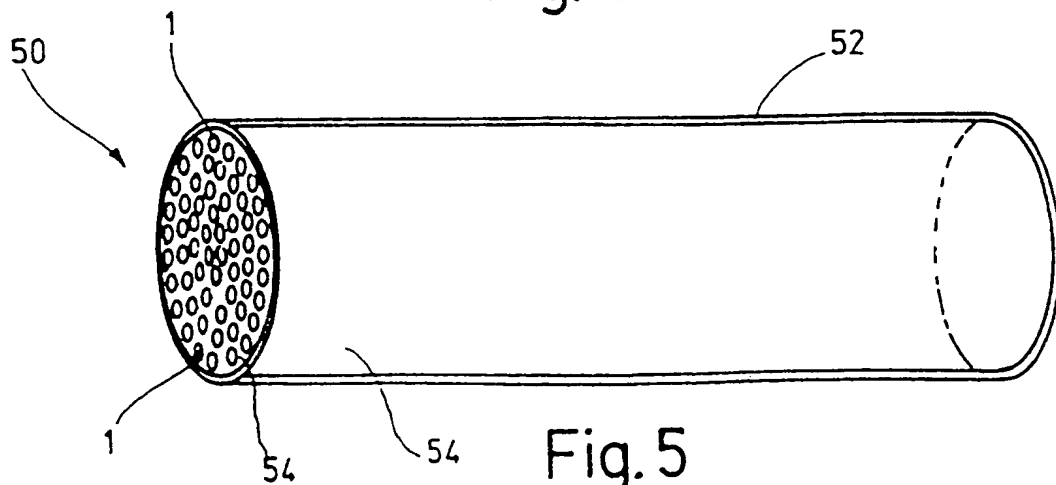


Fig. 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3 / 4

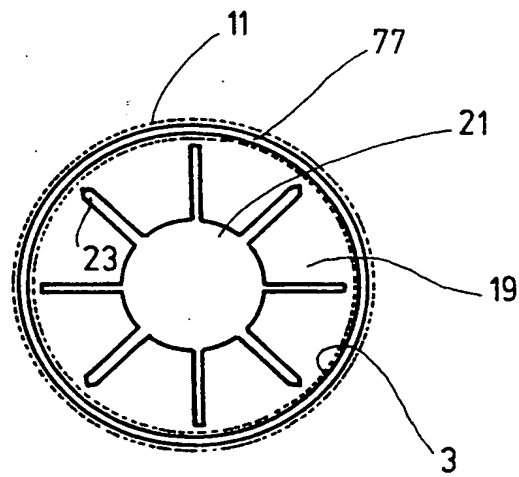


Fig. 7

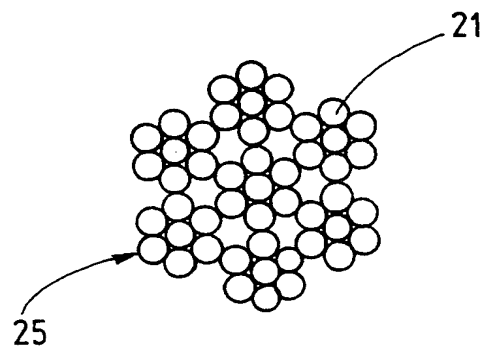


Fig. 8

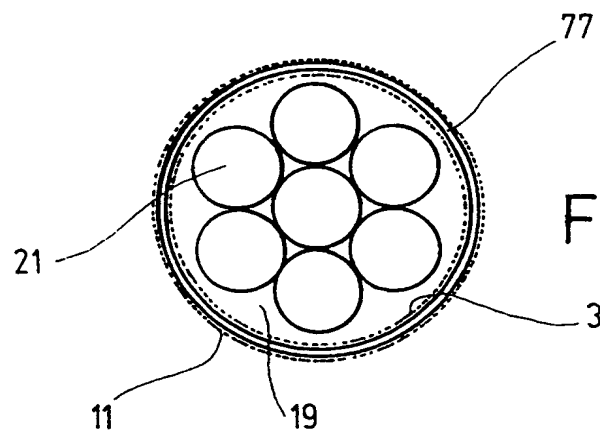
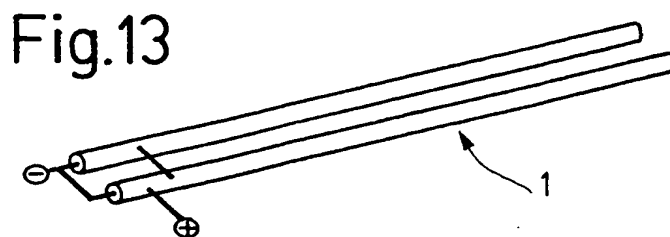
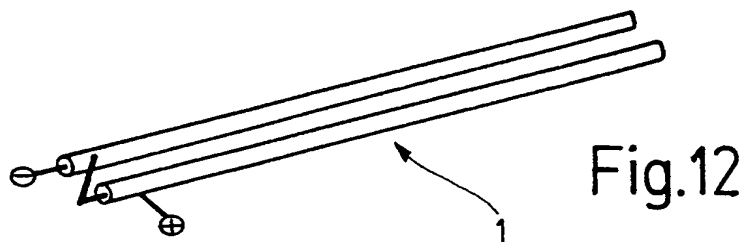
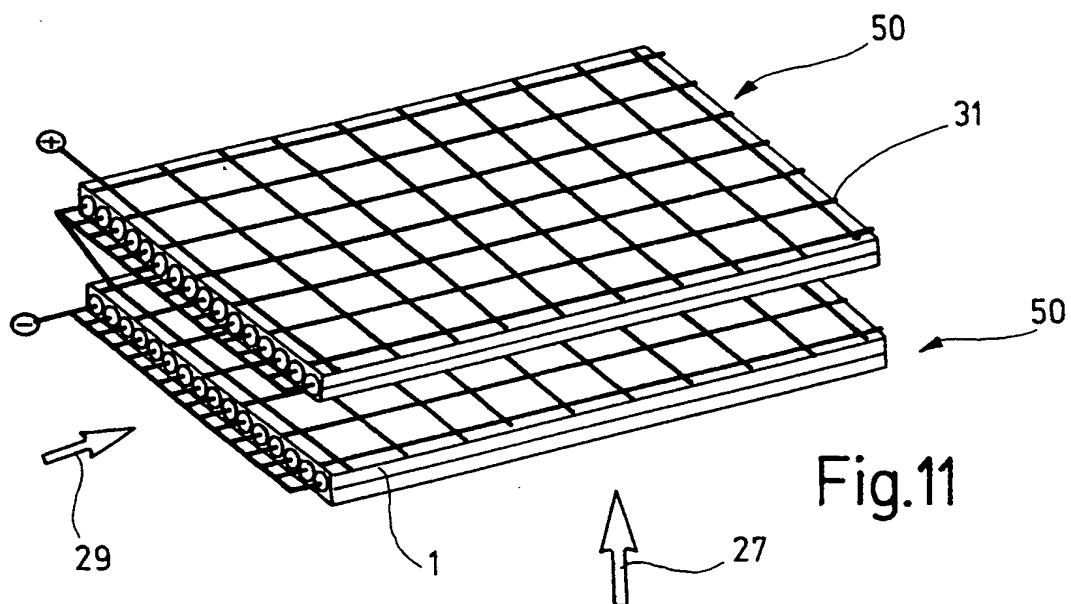
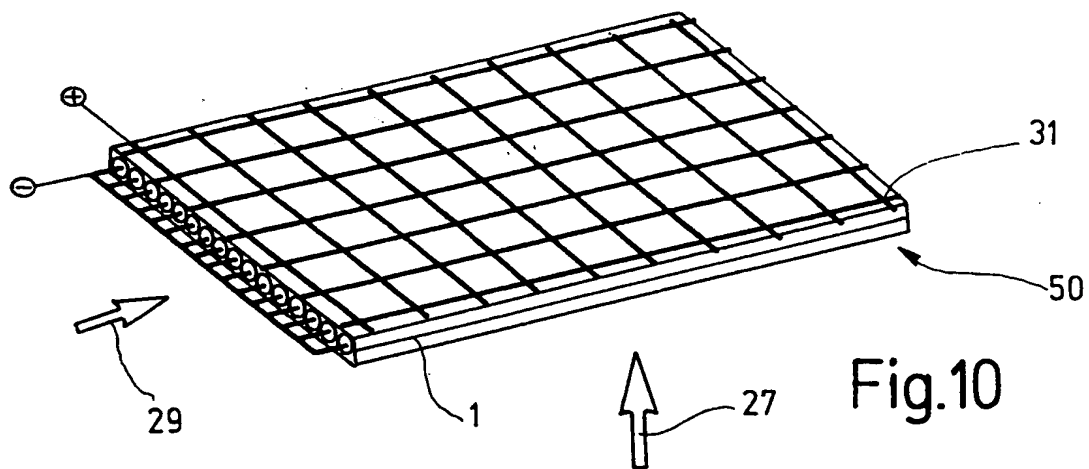


Fig. 9

THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/10 H01M8/12 H01M8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 458 989 A (DODGE CLEVELAND E) 17 October 1995 (1995-10-17) column 32, line 51 -column 34, line 20; figures 33A-33F column 34, line 28 - line 39 column 35, line 9 - line 34 column 36, line 9 - line 14 column 20, line 28 - line 39 column 25, line 41 - line 60; figure 19 ---	1,4,5,7, 11,13, 14,17,18
X	WO 98 16963 A (GORE & ASS) 23 April 1998 (1998-04-23) claims 1,21,23,25,29 page 8, line 13 - line 28; figure 3 page 11, line 29 -page 12, line 2 page 6, line 8 -page 7, line 10 ---	1,4-7, 11,13, 14,17,18
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2000

Date of mailing of the international search report

02/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01916

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. —
X	WO 97 47052 A (SOUTHWEST RES INST) 11 December 1997 (1997-12-11) claims 1,2,4,5 page 3, line 14 -page 4, line 11 page 6, line 21 -page 8, line 12 examples 2,4 ----	1,4-7, 11,13, 14,17, 18,28,29
X	DE 195 39 257 C (DAIMLER BENZ AEROSPACE AG) 31 October 1996 (1996-10-31) claim 4; figure 2 ----	1,5
P,A	WO 99 34464 A (RENNEBECK KLAUS) 8 July 1999 (1999-07-08) claims 1,2,5-7,12,13 page 15, line 18 -page 16, line 2; figures 3,3A page 7, line 12 - line 23 ----	16, 18-20,24
A	EP 0 442 742 A (NGK INSULATORS LTD) 21 August 1991 (1991-08-21) claims 3-5; figure 1 ----	2,3
A	DE 195 26 609 A (SIEMENS AG) 23 January 1997 (1997-01-23) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5458989 A	17-10-1995	US 5336570 A EP 0804814 A WO 9604690 A WO 9405051 A US 5509942 A	09-08-1994 05-11-1997 15-02-1996 03-03-1994 23-04-1996
WO 9816963 A	23-04-1998	US 6007932 A AU 4800497 A CN 1235703 A EP 0932914 A	28-12-1999 11-05-1998 17-11-1999 04-08-1999
WO 9747052 A	11-12-1997	AU 3376697 A US 6001500 A	05-01-1998 14-12-1999
DE 19539257 C	31-10-1996	NONE	
WO 9934464 A	08-07-1999	AU 2275899 A DE 19860056 A	19-07-1999 08-07-1999
EP 0442742 A	21-08-1991	JP 3238760 A JP 2528989 B JP 3241670 A CA 2036366 A,C DE 69109336 D DE 69109336 T US 5209989 A	24-10-1991 28-08-1996 28-10-1991 16-08-1991 08-06-1995 25-01-1996 11-05-1993
DE 19526609 A	23-01-1997	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01916

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/10 H01M8/12 H01M8/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M C25B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 5 458 989 A (DODGE CLEVELAND E) 17. Oktober 1995 (1995-10-17)</p> <p>Spalte 32, Zeile 51 - Spalte 34, Zeile 20; Abbildungen 33A-33F Spalte 34, Zeile 28 - Zeile 39 Spalte 35, Zeile 9 - Zeile 34 Spalte 36, Zeile 9 - Zeile 14 Spalte 20, Zeile 28 - Zeile 39 Spalte 25, Zeile 41 - Zeile 60; Abbildung 19</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	<p>1,4,5,7, 11,13, 14,17,18</p>

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 98 16963 A (GORE & ASS) 23. April 1998 (1998-04-23)</p> <p>Ansprüche 1,21,23,25,29 Seite 8, Zeile 13 - Zeile 28; Abbildung 3 Seite 11, Zeile 29 -Seite 12, Zeile 2 Seite 6, Zeile 8 -Seite 7, Zeile 10</p>	1,4-7, 11,13, 14,17,18
X	<p>WO 97 47052 A (SOUTHWEST RES INST) 11. Dezember 1997 (1997-12-11)</p> <p>Ansprüche 1,2,4,5 Seite 3, Zeile 14 -Seite 4, Zeile 11 Seite 6, Zeile 21 -Seite 8, Zeile 12 Beispiele 2,4</p>	1,4-7, 11,13, 14,17, 18,28,29
X	<p>DE 195 39 257 C (DAIMLER BENZ AEROSPACE AG) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Anspruch 4; Abbildung 2</p>	1,5
P,A	<p>WO 99 34464 A (RENNEBECK KLAUS) 8. Juli 1999 (1999-07-08) Ansprüche 1,2,5-7,12,13 Seite 15, Zeile 18 -Seite 16, Zeile 2; Abbildungen 3,3A Seite 7, Zeile 12 - Zeile 23</p>	16, 18-20,24
A	<p>EP 0 442 742 A (NGK INSULATORS LTD) 21. August 1991 (1991-08-21) Ansprüche 3-5; Abbildung 1</p>	2,3
A	<p>DE 195 26 609 A (SIEMENS AG) 23. Januar 1997 (1997-01-23)</p>	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01916

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5458989 A	17-10-1995	US 5336570 A EP 0804814 A WO 9604690 A WO 9405051 A US 5509942 A	09-08-1994 05-11-1997 15-02-1996 03-03-1994 23-04-1996
WO 9816963 A	23-04-1998	US 6007932 A AU 4800497 A CN 1235703 A EP 0932914 A	28-12-1999 11-05-1998 17-11-1999 04-08-1999
WO 9747052 A	11-12-1997	AU 3376697 A US 6001500 A	05-01-1998 14-12-1999
DE 19539257 C	31-10-1996	KEINE	
WO 9934464 A	08-07-1999	AU 2275899 A DE 19860056 A	19-07-1999 08-07-1999
EP 0442742 A	21-08-1991	JP 3238760 A JP 2528989 B JP 3241670 A CA 2036366 A,C DE 69109336 D DE 69109336 T US 5209989 A	24-10-1991 28-08-1996 28-10-1991 16-08-1991 08-06-1995 25-01-1996 11-05-1993
DE 19526609 A	23-01-1997	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Claims

1. A tubular composite (1) comprising a braid (3) of bundles and/or filaments of an electron-conducting material and a layer (5) of an ion-conducting material arranged above it.

2. The tubular composite as claimed in claim 1, which, in its lumen (19), contains at least one metal wire (21) which is oriented parallel to the longitudinal direction of the composite.

3. The tubular composite as claimed in claim 2, in which the metal wires (21) are in the form of a stranded conductor.

4. The tubular composite as claimed in one of claims 1 to 3, in which the tubular composite (1) is designed as a fuel cell element, and in each case at least one catalyst layer (7, 9) is arranged both between the braid (3) of bundles or filaments of an electron-conducting material and the layer (5) of an ion-conducting material, and above the layer (5) of the ion-conducting material, and in which the outwardly oriented catalyst layer (9) is covered by a further braid (11) of bundles and/or filaments of an electron-conducting material.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the in each case at least one catalyst layer (7, 9) contains one or more elements from subgroup VIII of the periodic system of the elements, if appropriate together with charcoal, soot or graphite.

6. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the at least one catalyst layer (7, 9) comprises hydrophobing additives and/or additives of proton-conducting material.

7. The tubular composite as claimed in one of claims 1 to 3, which is designed as an ion exchange membrane.

8. The tubular composite as claimed in claim 7, in which an ion-conductive or neutral spacer (13) is arranged between the braid (3) of bundles and/or filaments of an electron-conducting material and the layer (5) of an ion-conducting material.

9. The tubular composite as claimed in one of claims 7 or 8, in which a further spacer (15), which is covered by a further braid (17) of bundles and/or filaments of an electron-conducting material, is arranged above the layer (5) of an ion-conducting material.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10. The tubular composite as claimed in one of claims 7 to 9, in which the spacer (13, 15) comprises a braid of electrically insulating or ion-conducting fibers.

11. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the electron-conducting material is an electron-conducting woven support, in particular an electrode.

12. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the bundles are composed of carbon fibers, in particular with a diameter of the bundle of from 0.1 to 2 mm, preferably 0.2 to 2 mm.

13. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the filaments are made from metal or substantially comprise metal.

14. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the metal is a corrosion-resistant metal or a corrosion-resistant alloy.

15. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the carbon fibers and/or filaments have a diameter of from 10 to 300 μm .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, which is a hose with an internal diameter of 0.2 to 3 mm.

17. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the ion-conducting material is designed as a membrane.

18. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the ion-conducting material is selected from the group consisting of the sulfonated aromatic polyether ether ketones, Nafion®, other anionic polyaryl ethers and/or other sulfonated perfluorinated polymers.

19. The tubular composite as claimed in one of the preceding claims, in which the ion-conducting material comprises an oxide, in particular a solid oxide.

20. A module (50) comprising a frame (52), which is preferably of cylindrical design, and a multiplicity of tubular composites (1) as claimed in one of claims 1 to 19, which are arranged in the frame (52) parallel and longitudinally with respect to the longitudinal axis of the frame (52).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

21. The module as claimed in claim 20, in which the braid is in electrically conductive contact with an electron-conducting device.

22. The module as claimed in claim 21, in which the braid (11, 17) which faces the surface of the tubular composite (1) is in electrically conductive contact with an outer connection (31).

23. The module as claimed in one of claims 20 to 22, in which the braid (3) which faces the lumen (19) of the tubular composite (1) is in electrically conductive contact with the at least one metal wire (21).

24. The module as claimed in one of the preceding claims, in which tubular composites (81), which are connected electrically in parallel, are contained in the frame (52).

25. The module as claimed in one of the preceding claims, in which the tubular composites (1) are arranged in a matrix (54) in the frame (52), and the individual frames are electrically connected in series

26. A reactor, containing at least one module as claimed in one of claims 20 to 25 and a housing.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

27. The reactor as claimed in claim 26, which contains at least two modules which are electrically connected in series or in parallel to one another.

28. A method for the continuous production of a tubular composite, in particular as claimed in one of the preceding claims, in which bundles and/or filaments of an electron-conducting material are braided to form a hose from a braid of this electron-conducting material, and then an ion-conducting material is applied to the outer side of the braid, which is remote from the lumen of the hose, and if appropriate is dried.

29. The method as claimed in claim 28 for producing a tubular composite which is designed as a fuel cell element, in each case at least one catalyst layer being applied and, if appropriate, dried after the braiding of the hose and also after the application of the ion-conducting material, and then a further braid of bundles and/or filaments of an electron-conducting material being applied to the outwardly oriented catalyst layer, preferably by braiding carbon-fiber bundles and/or metal wires.

30. The method as claimed in claim 28 or 29, for producing a tubular composite which is designed as an ion exchange membrane, bundles and/or filaments of an electron-conducting material being braided to form a hose from a braid of this

THIS PAGE BLANK (USPTO)

electron-conducting material, then a braid of electrically insulating or ion-conducting fibers being applied as a spacer, followed by an intermediate layer of a material which can easily be washed out, and then a layer of an ion-conducting material being applied to this intermediate layer.

31. The method as claimed in one of claims 28 to 30, in which the intermediate layer comprising a material which can easily be washed out is a PVA (polyvinyl alcohol) layer.

32. The method as claimed in one of claims 28 to 31, in which a further braid of electrically insulating or ion-conducting fibers is applied as a spacer to the layer of ion-conducting material, and then a further layer of an electron-conducting material is applied.

33. The method as claimed in one of claims 28 to 32, in which the intermediate layer made from a material which can easily be washed out is washed out after the tubular composite has been produced or after the individual hollow fibers have been joined together to form a module.

THIS PAGE BLANK (USPTO)